

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Obtención de acetonitrilo a partir de ácido acético y
amoníaco**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Luis Sotelo Sancho

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

BIBLIOTECA UCM



5300128677

Serie A - n.º 119

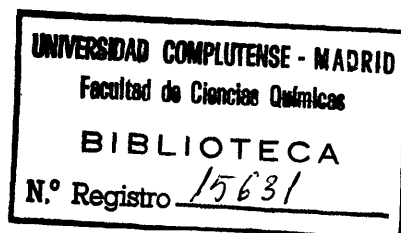
SECCION DE QUIMICAS

OBTENCION DE ACETONITRILO
A PARTIR DE
ACIDO ACETICO Y AMONIACO

TESIS DOCTORAL

por

JOSE LUIS SOTELO SANCHO



Publicaciones de la Facultad de Ciencias
MADRID 1970

A MIS PADRES

La presente investigación se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Enrique Costa Novella, en quien siempre hallé ayuda y estímulo para realizar mi labor, por lo que deseo expresarle mi agradecimiento.

He de expresar también mi gratitud en general a todas las personas que me han ayudado a realizar este trabajo, y, especialmente al Claustro de Profesores de la Facultad de Ciencias y a todos mis compañeros de laboratorio por su desinteresada ayuda.

Asimismo, he de citar a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, Patronato Juan de la Cierva del C. S.I.C., Comisaría de Protección Escolar y Fundación "Juan March" por las ayudas económicas que han posibilitado la realización de mi trabajo.

I N D I C E

=====

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	6
2.1 METODOS DE FABRICACION	12
2.1.1 Acetonitrilo a partir de ácido acético y amoniaco	13
2.1.2 Acetonitrilo a partir de acetaldehido y amoniaco	13
2.1.3 Acetonitrilo por amonioxidación de olefinas	14
2.1.4 Acetonitrilo a partir de acetileno y amoniaco	14
2.1.5 Acetonitrilo por amonioxidación de etanol	14
2.2 MATERIAS PRIMAS	15
2.3 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGA- CION	16
3. APARATO	20
3.1 REACTOR	20

3.2 SISTEMA DE ALIMENTACION DE REACCIONANTES	22
3.2.1 Alimentación de amoniaco	22
3.2.2 Alimentación de ácido acético	22
3.2.3 Alimentación de acetamida	24
3.3 SISTEMA DE RECOGIDA DE PRODUCTOS DE REAC CION	25
3.4 SISTEMAS DE CALEFACCION Y AISLAMIENTO	25
4. PROCEDIMIENTO	27
4.1 PLANTEAMIENTO DE UN EXPERIMENTO	27
4.2 DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO	28
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	30
5.1 SELECCION DE CATALIZADOR	31
5.2 ESTUDIO CINETICO	31
5.2.1 Experimentos previos	31
5.2.1.1 Variación de la actividad del ca- talizador	31
5.2.1.2 Influencia de la relación molar	34
5.2.1.3 Influencia de la temperatura	34
5.2.2 Influencia de las etapas de trans- ferencia de materia	34
5.2.3 Curvas de distribución	39

I N D I C E

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	6
2.1 METODOS DE FABRICACION	12
2.1.1 Acetonitrilo a partir de ácido acético y amoniaco	13
2.1.2 Acetonitrilo a partir de acetaldehido y amoniaco	13
2.1.3 Acetonitrilo por amonioxidación de olefinas	14
2.1.4 Acetonitrilo a partir de acetileno y amoniaco	14
2.1.5 Acetonitrilo por amonioxidación de etanol	14
2.2 MATERIAS PRIMAS	15
2.3 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGA- CION	16
3. APARATO	20
3.1 REACTOR	20

3.2 SISTEMA DE ALIMENTACION DE REACCIONANTES	22
3.2.1 Alimentación de amoniaco	22
3.2.2 Alimentación de ácido acético	22
3.2.3 Alimentación de acetamida	24
3.3 SISTEMA DE RECOGIDA DE PRODUCTOS DE REAC CION	25
3.4 SISTEMAS DE CALEFACCION Y AISLAMIENTO	25
4. PROCEDIMIENTO	27
4.1 PLANTEAMIENTO DE UN EXPERIMENTO	27
4.2 DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO	28
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	30
5.1 SELECCION DE CATALIZADOR	31
5.2 ESTUDIO CINETICO	31
5.2.1 Experimentos previos	31
5.2.1.1 Variación de la actividad del ca- talizador	31
5.2.1.2 Influencia de la relación molar	34
5.2.1.3 Influencia de la temperatura	34
5.2.2 Influencia de las etapas de trans- ferencia de materia	34
5.2.3 Curvas de distribución	39

5.3 CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES	39
5.4 INFLUENCIA DEL DIAMETRO DEL REACTOR	44
6. DISCUSION DE RESULTADOS	46
6.1 SELECCION DE CATALIZADOR	46
6.2 ESTUDIO CINETICO CON EL CATALIZADOR SELECCIONADO	52
6.2.1 Experimentos previos	52
6.2.1.1 Variación de la actividad del ca- talizador con el tiempo de utili- zación	52
6.2.1.2 Selección del intervalo de varia- ble a utilizar en el estudio ci- nético	54
6.2.2 Estudio cinético	58
6.2.2.1 Consideraciones previas semicuan- titativas	58
6.2.2.2 Estructura del catalizador	75
6.2.2.3 Tratamiento cuantitativo de las reacciones entre gases catali- zadas por sólidos	80
6.2.2.4 Etapas de transferencia de ma- teria	81
6.2.2.5 Tratamiento de las etapas quí- micas	84
7. CONCLUSIONES	120

8. RECOMENDACIONES	123
9. APENDICES	124
9.1 APARATO: DETALLES Y ACCESORIOS	124
9.1.1 Detalles del aparato	124
9.1.2 Válvulas	124
9.1.3 Dispositivos de medida	127
9.1.3.1 Diafragma medidor de amoníaco	127
9.1.3.2 Calibrado del rotámetro	133
9.1.3.3 Regulación y medida de la tem- peratura	133
9.2 DETALLES DEL PROCEDIMIENTO	137
9.2.1 Preparación de catalizadores	137
9.2.1.1 Silal	137
9.2.1.2 Fosfato de boro	137
9.2.2 Condiciones de fluidización	138
9.2.3 Métodos de análisis	142
9.2.3.1 Acido acético total alimentado	142
9.2.3.2 Amoníaco libre	142
9.2.3.3 Acetonitrilo	146
9.2.3.5 Acido acético no reaccionado	147
9.3 METODOS DE CALCULO	151
9.3.1 Cálculos de un experimento	151
9.3.1.1 Análisis de los productos de reacción	153
9.3.1.2 Cálculos finales	155

9.3.1.3	Precisión de los cálculos experimentales: cálculo de errores	159
9.3.2	Cálculos de las presiones parciales en el reactor	162
9.3.3	Cálculo de las velocidades netas de aparición y desaparición de reaccionantes y productos	163
9.3.3.1	Aparición de acetonitrilo	166
9.3.3.2	Desaparición de ácido acético	170
9.4	ESTUDIO TERMODINAMICO	175
9.4.1	Deducción de las constantes termodinámicas	175
9.4.1.1	Acido acético	175
9.4.1.2	Amoniaco	175
9.4.1.3	Acetamida	176
9.4.1.4	Acetonitrilo	177
9.4.1.5	Agua	178
9.4.2	Cálculo de la variación de entalpía a T °K	179
9.4.3	Cálculo de la variación de energía libre a T °K	182
9.5	ESTUDIO CINETICO	185
9.5.1	Deducción de las ecuaciones de velocidad	185
9.5.2	Velocidades iniciales de reacción	197
9.5.3	Integración de las ecuaciones de velocidad obtenidas	222

9.6 DETERMINACION DEL DIAMETRO MEDIO DEL PORO	243
9.7 LOCALIZACION DE LOS DATOS EXPERIMEN- TALES	244
NOMENCLATURA	245
BIBLIOGRAFIA	251

1. RESUMEN

En esta Memoria se informa sobre los resultados obtenidos en el estudio del proceso de síntesis de acetonitrilo a partir de ácido acético y amoníaco, en fase vapor y en presencia de un catalizador.

El interés creciente por este producto, unido al abaratamiento de las posibles materias primas, motivado por la introducción de métodos petroquímicos para la obtención de estas últimas ha permitido que en 1951 se inicie su producción a escala industrial, que desde entonces ha crecido rápidamente.

El precio del ácido acético, la elevada conversión de acetonitrilo que se obtiene en su reacción con el amoníaco y las buenas propiedades del catalizador seleccionado hacen que el proceso que se estudia sea, al menos, competitivo con otros métodos de obtención.

Los trabajos científicos existentes sobre esta última reacción son escasos (1916 y 1931), utilizando lechos catalíticos fijos y elevadas temperaturas, alcanzándose rendimientos del orden del 70%. El resto de la información queda cubierta por patentes que dan muy pocos datos y, en ocasiones, muy ambiguos.

Por estas razones se consideró interesante iniciar una investigación sobre el citado proceso para tratar de esclarecer su mecanismo y poder obtener datos cinéticos suficientes para la evaluación del proceso.

A tal fin se montó el aparato necesario, utilizando un reactor integral con el catalizador en lecho fluidizado que permite el control de las distintas variables y, especialmente, de la temperatura, que en el lecho no varió nunca más de $1,5^{\circ}\text{C}$ alrededor del valor deseado.

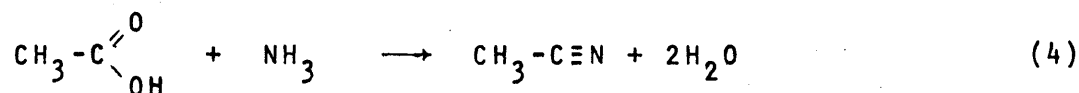
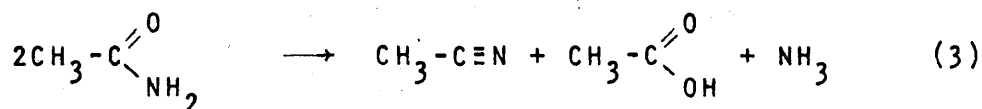
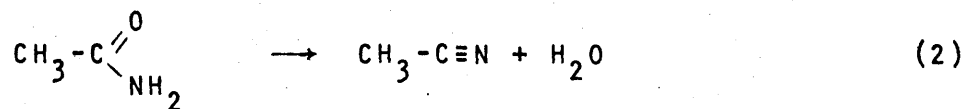
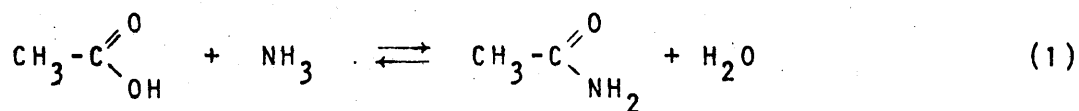
Una vez puestos a punto los métodos analíticos que permitiesen determinar cuantitativamente reaccionantes y productos, se ensayaron dos catalizadores de deshidratación, fosfato de boro y silal (silicato aluminico), obteniéndose los mejores resultados con este último, que, además, presenta buenas condiciones mecánicas y de fluidización.

Estudiada la variación de la actividad con el tiempo no se observó disminución apreciable durante 65 horas; a continuación se seleccionaron los intervalos de las variables a investigar en el estudio cinético, eligiéndose las siguientes: temperatura entre 400 y 450°C ; relación molar amoniaco/ácido acético de $1,5$ a $4,0$ y razón M/A, masa de catalizador/caudal de ácido acético alimentado de 10 a $250 \text{ gr}/(\text{molgr/hr})$.

Se realizaron 70 experimentos útiles.

Estudiada la influencia de las etapas de transferencia de materia se comprobó que transcurren con suficiente rapidez para no influir sobre la velocidad global del proceso.

De las cuatro reacciones elementales posibles,



la última pudo eliminarse por la forma de las curvas de distribución de acetonitrilo. La reacción (3) no se produce en fase homogénea y teniendo en cuenta que la bibliografía la cita como descomposición térmica de amidas, en principio pudo también descartarse, quedando así reducidas las reacciones indicadas simplemente a las (1) y (2).

El estudio termodinámico realizado demostró que la reacción (1) hay que considerarla como reversible, mientras que la (2) puede tomarse como irreversible.

Según esto, las velocidades netas de desaparición y aparición de reaccionantes y productos serán:

$$\text{Acido acético} \quad -r_A = r_1 - r'_1$$

$$\text{Acetamida} \quad r_M = r_1 - r'_1 - r_2$$

$$\text{Acetonitrilo} \quad r_N = r_2$$

Experimentos realizados sin catalizador indicaron que la reacción (1) es catalítica mientras que la (2) aunque se produce en fase homogénea su rendimiento aumenta en presencia del catalizador.

El mecanismo del proceso puede explicarse de la siguiente forma:

Reacción_1. Reacción reversible, sobre un centro protónico, controlada por la reacción superficial entre el amoníaco adsorbido y el ácido acético en fase vapor.

Ecuación de velocidad:

$$r_1 - r'_1 = -r_A = k_1 p_A - k_2 \frac{p_M p_W}{p_B}$$

Reacción_2. Reacción irreversible, sobre un centro de Lewis controlada por la reacción superficial con la acetamida adsorbida.

Ecuación de velocidad

$$r_2 = r_N = k_3 \cdot p_M$$

Las ecuaciones diferenciales correspondientes se han integrado simultáneamente por un método de diferencias finitas obteniéndose valores de los rendimientos en acetonitrilo y ácido acético no reaccionado que se apartan de los resultados experimentales menos del 10%.

Tratándose de un lecho fluidizado, se ha estudiado también parcialmente la influencia del diámetro del reactor operando con números de Reynolds para el gas iguales, observándose que una disminución en el grado de esbeltez del le-

cho mejora las condiciones de fluidización, aumentando por ello ligeramente los rendimientos.

No obstante, para el intervalo de diámetros investigado, puede afirmarse que las ecuaciones deducidas son válidas, y, teniendo en cuenta que el diámetro mayor investigado es del mismo orden que los que se utilizan en reactores industriales multitubulares, resultarían útiles para su diseño.

2. INTRODUCCION

El acetonitrilo es un compuesto conocido desde hace mucho tiempo. Sin embargo, hasta 1952 no se fabricó industrialmente. A partir de esta fecha, su producción ha aumentado considerablemente ya que la obtención por vía petroleoquímica de algunas materias primas ha reducido sus costes de fabricación; así, en Estados Unidos, la capacidad de producción de acetonitrilo ha aumentado durante el periodo de 1961 a 1964 más de 400% (1).

Sus propiedades físicas y químicas, que en algunos aspectos son únicas, justifican un porvenir prometedor.

Es un líquido incoloro, de débil olor que hierve a 82°C a presión normal. Puede considerarse como un compuesto de carácter neutro cuyas moléculas se encuentran débilmente asociadas por puente de hidrógeno; es miscible con agua en todas las proporciones, así como con la mayor parte de los disolventes orgánicos. Forma un azeótropo con agua de punto de ebullición 76°C, que corresponde a una composición aproximada del 84% en peso de acetonitrilo.

Sus aplicaciones se deben fundamentalmente a sus propiedades en alguno de estos dos aspectos:

- Producto intermedio para obtención de productos orgánicos valiosos.

- Por sus propiedades como disolvente y por su volatilidad.

i) Como producto intermedio para obtención de productos orgánicos valiosos.

Las reacciones del acetonitrilo se pueden clasificar en reacciones de adición, condensación y formación de complejos.

El grupo $-C\equiv N$ posee las propiedades de un triple enlace asimétrico, que, además de su reactividad inherente, polariza los hidrógenos del grupo metilo comunicándole gran reactividad.

A continuación se indicarán las reacciones más útiles desde el punto de vista práctico:

- Reactivo en adición de Diels Alder. Derivados de piridina

El grupo nitrilo actúa como dienófilo en reacciones de adición de Diels Alder, con o sin catalizador, uniéndose a los dienos. En diversos trabajos y patentes (2) y (3) se obtienen como productos finales 2-metil-piridina ó 2,4-dimetil-piridina.

La piridina y sus derivados son productos valiosos, utilizándose a su vez entre otras aplicaciones como productos intermedios para la obtención de productos farmacéuticos y herbicidas comerciales.

- Adición a olefinas y alcoholes. Amidas y ésteres

La adición de acetonitrilo a alquenos, alcoholes secundarios o terciarios en medio fuertemente ácido conduce a

amidas n-substituidas (4).

También es conocida la reacción entre alcoholes primarios y nitrilos que conduce a rendimientos cuantitativos de ésteres del ácido carboxílico correspondiente.

- Cetonas

A partir de acetonitrilo pueden obtenerse metil cetonas por adición a reactivos de Grignard, y posterior hidrólisis o por adición de acetonitrilo a fenoles, a través de la cetimina intermedia (síntesis de Hoesch) (5).

Con los hidrocarburos aromáticos también se produce la reacción aunque el rendimiento es mucho menor.

Este método es de claro interés, si se exceptúan algunas metil cetonas de gran consumo que se obtienen por otros procedimientos.

- Triacina o metilen-bis-amidas por adición de formaldehído

En presencia de formaldehído anhidro, en forma de trioxano, con pequeñas cantidades de ácido sulfúrico produce excelentes rendimientos de hexahidro-1,3,5-triacetil-triacina. Si la cantidad de ácido sulfúrico es más elevada, se producen metilen-bis amidas con rendimientos del 90%.

Con formaldehído en fase vapor en presencia de catalizadores se obtienen buenos rendimientos de acrilonitrilo por reacción del grupo metilo del acetonitrilo. No obstante, es obvio que esta última reacción no tiene interés industrial como vía de obtención de acrilonitrilo.

- Adición de ácidos y bases fuertes

Por reacción de acetonitrilo con ácidos fuertes se obtienen derivados muy reactivos que pueden hidrolizarse, alquilarse o condensarse, siendo por ello productos intermedios muy útiles.

- Adición de hidrógeno y halógenos

El acetonitrilo se reduce catalíticamente a etilamina con rendimientos casi cuantitativos (6). A través de la amidina pueden obtenerse como subproducto aminas secundarias valiosas.

Asimismo se clora con mucha facilidad produciendo tricloroacetonitrilo, poderoso agente fumigante.

- Polimerización de acetonitrilo

A presiones elevadas, el acetonitrilo se trimeriza en presencia de amoníaco a trimetiltriacina simétrica. Si se utilizan bases más fuertes se obtiene 2,4-dimetil-6-pirimidina.

En un artículo reciente (7) se cita la obtención de un polímero lineal de acetonitrilo por calefacción a presión y a 180-350°C durante varias horas. Se obtienen productos coloreados de amarillo a negro, según el tiempo de reacción y que poseen buena resistencia al choque térmico y propiedades semiconductoras.

ii) Aplicaciones debidas a su volatilidad y a su poder disolvente.

Suponen la mayor parte del consumo de acetonitrilo. Las más interesantes son las siguientes:

- Destilación extractiva. Separación de parafinas, olefinas y diolefinas

En la industria petroleoquímica se utiliza la elevada polaridad del acetonitrilo para separar mezclas de parafinas y olefinas. Así, Shell, en su planta de Torrance (California) consigue la separación de n-butano y buteno-1, que utilizando otros disolventes resulta problemática ya que la volatilidad relativa de la mezcla, en presencia de ellos, es más próxima a la unidad. Separaciones similares en las que butano e isobutano se separan de hidrocarburos C_4 no saturados (que se incorporan a la planta de butadieno) se realizan en la planta de Shell en Pernice (Holanda) y en Sarnia (Ontario) por Polymer Co. (1).

La separación por destilación extractiva con acetonitrilo de butadieno y butileno, patentada por Shell en 1945, (8) y (9), es un método clásico para este proceso que se utiliza en las plantas citadas anteriormente.

En su planta de Baton Rouge, Luisiana, Esso separa isopreno de isopentano mediante destilación con acetonitrilo.

En todos los casos se utiliza la mezcla azeotrópica acetonitrilo-agua (p. eb. 76, 84% en peso) que presenta la ventaja de que la recuperación de disolvente se realiza por simple extracción con agua y posterior destilación.

- Destilación azeotrópica. Separación de hidrocarburos aromáticos y no aromáticos

La adición de acetonitrilo a mezclas de hidrocarburos aromáticos y no aromáticos produce una separación de puntos de ebullición por formación de azeótropos. Esso (10) consigue separar por este procedimiento hidrocarburos aromáticos y no aromáticos.

- Disolvente en extracción líquido-líquido

Su poder disolvente y su inmiscibilidad con muchos compuestos orgánicos, especialmente hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, hacen que se utilice ampliamente como agente extractor.

Así pueden separarse, entre otras mezclas, los productos de oxidación parcial de hidrocarburos de los hidrocarburos de punto de ebullición próximo, hidrocarburos aromáticos de mezclas con otros hidrocarburos, ácidos nafténicos de aceites lubricantes, ácidos mono y dicarboxílicos del mismo número de átomos de carbono (1).

- Disolvente para extracción sólido-líquido y cristalización.

Es un disolvente muy útil para eliminar componentes no deseables de productos naturales; así eliminación de ácidos e impurezas coloreadas de la lana, esteroides de la caña de azúcar y aceites.

También se consigue una separación cuantitativa de los ácidos p-tolúico y tereftálico y de los ácidos resínicos de los ácidos grasos no saturados en el tall-oil (1).

- Separación fraccionada y precipitación de polímeros

La polaridad del acetonitrilo hace que sea un disolvente idóneo para polímeros; unido esto a su fácil recuperación por destilación, permite su utilización en separación fraccionada o precipitación de polímeros. Hoestcht, utiliza acetonitrilo en una planta de 20 millones de libras/año para el hilado de fibras (11).

2.1 METODOS DE FABRICACION.

Los productores habituales de acetonitrilo en Estados Unidos son Union Carbide, Eastman y Sohio (1). Union Carbide posee una planta en South Charleston, W. Virginia, con una capacidad estimada de 10 millones de libras/año.

Eastman lo obtiene en Longview, Texas y Sohio en Lima, Ohio, probablemente como subproducto del acrilonitrilo, no disponiéndose de datos acerca de su capacidad.

El precio del acetonitrilo ha disminuido apreciablemente en Estados Unidos, desde 0,43 \$/lb en 1959 (12) a 0,32 en 1964 (13).

Aunque no se dispone de datos concretos, la producción europea no debe ser muy elevada.

En España no existe actualmente ninguna fábrica de acetonitrilo.

A continuación se indican los métodos más importantes de obtención industrial.

2.1.1 Acetonitrilo a partir de ácido acético y amoniaco

Esta reacción se produce por encima de 300°C en presencia de un catalizador de deshidratación. Aunque es conocida hace mucho tiempo, no ha sido muy estudiada. Los únicos trabajos científicos publicados se remontan a 1916 y 1931 en que Van Epps, Reid, Mitchell, Boehmer y otros (14)(15)(16)(17) y (18) realizan estudios en lechos fijos de alúmina, gel de sílice y óxido de torio a temperaturas de 500°C , o superiores con rendimientos no muy elevados. Posteriormente Kircher (19) cita la utilización de un lecho fluidizado para la síntesis de nitrilos de ácidos grasos superiores pero no presenta datos de rendimientos ni estudia la influencia de ninguna variable.

Prácticamente el resto de la información está cubierta por patentes industriales que presentan datos muy escasos y, en ocasiones, ambiguos. Entre ellas destaca una de Eastman, (20) que propone un método en dos etapas, a través de la acetamida con un catalizador de alúmina y ácido fosfórico a temperaturas de $400-500^{\circ}\text{C}$. Celanese (21) utiliza un lecho catalítico de alúmina alcanzando conversiones máximas del 90%. Otras patentes similares utilizan métodos especiales, por ejemplo, Union Carbide propugna el uso de un reactor tubular operando a 700°C .

2.1.2 Acetonitrilo a partir de acetaldehído y amoniaco

Puede prepararse haciendo pasar una mezcla de acetaldehído y amoniaco sobre un catalizador de deshidrogenación. Du Pont propone un catalizador de cobalto o de cobre/cinc. A $300-350^{\circ}\text{C}$ (22). Eastman (23) utiliza una mezcla de plata/cinc a 425°C , incorporando una pequeña cantidad de oxígeno en la mezcla alimento.

2.1.3 Acetonitrilo por amonioxidación de olefinas

La producción de acetonitrilo por amonioxidación de hidrocarburos no saturados C_2-C_5 ha sido muy estudiada por Sinclair Refining y Socony Vacuum (1). En la mayor parte de las patentes se utilizan catalizadores de óxido de molibdeno y otros elementos de transición. Se utilizan temperaturas de 500-600°C y exceso de hidrocarburo obteniéndose rendimientos de acetonitrilo del 10 al 40% por paso.

Sohio obtiene acetonitrilo (24) como co-producto del acrilonitrilo a partir de propileno, con rendimientos del 3-6%.

2.1.4 Acetonitrilo a partir de acetileno y amoniaco

Esta reacción se lleva a cabo en presencia de catalizadores de alcalis o cloruros sobre alúmina a temperaturas de 550°C, obteniéndose rendimientos elevados (85%).

2.1.5 Acetonitrilo por amonioxidación de etanol

Se realiza en presencia de catalizadores de elementos de transición a temperaturas moderadas, alcanzándose rendimientos del 70%.

2.2 MATERIAS PRIMAS

La producción de ácido acético ha aumentado considerablemente en los últimos 15 años a causa de la introducción de los nuevos métodos de síntesis, especialmente por oxidación de acetaldehído. Asimismo su precio ha adquirido una notable estabilidad, manteniéndose, en Estados Unidos, en 0,09\$/lb desde 1958 (25), no existiendo actualmente tendencia que indique una posible variación.

En España la producción de ácido acético ha aumentado de forma paralela, desde 2.674 Tm en 1957 (producidas casi en su totalidad por destilación seca de la madera) hasta 10.000 en 1965 (26). La capacidad máxima en esta fecha era de 12.000 Tm por síntesis y 2.000 por destilación seca; sin embargo, en 1966 I.Q.A. (Industrias Químicas Asociadas) ha puesto en marcha una planta cuya capacidad dobla toda la producción anterior de un año.

En 1966 el precio del ácido acético de síntesis fue 18.000 pts/Tm, existiendo bonificaciones por consumos elevados.

La producción de amoníaco ha experimentado un aumento extraordinario y especialmente la capacidad de las plantas productoras, lo que por economía de escala, ha conducido a un considerable abaratamiento de su precio, pasando en Estados Unidos de 84-92 \$/Tm en 1967 a 50 \$/Tm en 1969, indicándose una tendencia a continuar disminuyendo (27).

Entre otras materias primas, los precios, en dólares por libra para acetaldehído, etanol y acetileno son: 0,10-0,11, 0,09 y 0,10-0,13, respectivamente (27) (28).

2.3 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

De cuanto antecede, se deducen las siguientes consideraciones:

1. Desde 1951 la producción de acetonitrilo ha aumentado considerablemente, tendencia que, con seguridad, se mantendrá en el futuro.
2. En nuestro país no se fabrica actualmente acetonitrilo.
3. Sus propiedades hacen que se trate de un producto de interés creciente como reactivo intermedio en síntesis orgánicas y como disolvente.
4. El precio del ácido acético ha disminuido considerablemente, por lo que el método de fabricación a partir de este compuesto y amoníaco es competitivo frente a otros métodos de amonioxidación.
5. Quizá por tratarse de un producto de tonelaje no muy elevado, no existen datos cinéticos modernos ni completos que estudien la influencia de las distintas variables en la reacción de obtención de acetonitrilo en fase gaseosa a partir de ácido acético y amoníaco.

Por todo ello, pareció interesante realizar un estudio sistemático de la obtención de acetonitrilo a partir de ácido acético y amoníaco en fase vapor y en presencia de un catalizador.

La investigación se orientó preferentemente a los siguientes aspectos:

1. Obtención de datos cinéticos adecuados.
2. Interpretación de los mismos, tratando de encontrar el mecanismo por el que transcurre la reacción.

Los procesos catalíticos sólido-gas pueden llevarse a cabo, fundamentalmente de dos formas: catalizador en lecho fijo o catalizador en lecho fluidizado.

El lecho fijo es muy utilizado en la industria debido a que puede operar en un intervalo de caudales gaseosos mucho más amplio que el lecho fluidizado y presenta menos problemas para el control de la operación. Por el contrario, la transmisión de calor en un lecho fijo no muy buena, lo que crea en el interior de la masa catalítica gradientes de temperatura.

Por su parte, el lecho fluidizado presenta la ventaja de ser prácticamente isotermo y poseer una regulación de temperatura muy sencilla ya que el aporte o eliminación de calor es muy rápido, al ser muy elevados los coeficientes de transmisión de calor. Por ello, el lecho fluidizado es especialmente útil para la obtención de datos cinéticos, aun cuando presente algunos inconvenientes para la práctica industrial, tales como velocidad de gas limitada, producción de finos por abrasión, estabilidad, etc.

El flujo del gas a través del lecho puede responder a dos modelos ideales, flujo de émbolo y flujo con mezcla perfecta. Habitualmente los reactores operan en un régimen intermedio entre ambos. No obstante, el lecho fijo se presta más al flujo de émbolo, en tanto que el lecho fluidizado, debido a la gran turbulencia que reina en su interior, tiende

al modelo de mezcla perfecta, tanto más cuanto mayor sea la relación diámetro/altura (29).

Por otra parte, desde el punto de vista de la conversión alcanzada el reactor puede ser diferencial o integral. En el primero, la masa de catalizador es muy reducida, por lo que provoca una variación en la concentración muy pequeña. La velocidad de reacción se determina directamente, pero exige métodos analíticos muy precisos.

El reactor integral por el contrario, no necesita métodos tan rigurosos, pero sólo proporciona parejas de valores rendimiento (n) - razón masa de catalizador/caudal de ácido acético alimentado (M/A), por lo que las velocidades de reacción han de deducirse como las pendientes de la curva $n-M/A$, con la imprecisión inherente.

Teniendo en cuenta estas últimas consideraciones y los medios disponibles se planteó la investigación en los siguientes términos:

1. Montaje de un reactor integral de lecho fluidizado con los accesorios necesarios para un control adecuado de las distintas variables.
2. Métodos analíticos que permitan analizar cuantitativamente los productos de reacción.
3. Ensayo de varios catalizadores de deshidratación.
4. Estudio de la actividad del catalizador en función del tiempo.
5. Selección de los intervalos más adecuados de las variables.

6. Obtención de las curvas de distribución de productos a fin de hacer viable el estudio cinético.
7. Tratar de aclarar el mecanismo del proceso y, a ser posible, deducir las ecuaciones cinéticas que lo representen.

3. APARATO

El aparato utilizado se ha representado esquemáticamente en la Figura 3.1 y para su descripción se considerará dividido en cuatro partes:

- Reactor
- Sistema de alimentación de reaccionantes
- Sistema de recogida de productos
- Sistemas de calefacción y aislamiento

3.1 REACTOR

Los experimentos se han realizado en un reactor de vidrio Pyrex. Consiste en un tubo cilíndrico, en cuya parte inferior va soldada una placa de vidrio sinterizado Pyrex de porosidad 2 que soporta el catalizador y a la vez sirve para homogeneizar la mezcla gaseosa que se alimenta. En su parte superior se ensancha para evitar el arrastre de partículas finas de catalizador, al producirse una disminución de la velocidad de la mezcla gaseosa. Los productos gaseosos salen del reactor por una tubuladura lateral provista de una unión de rótula. En la parte superior existe una unión esmerilada que permite la carga y descarga del reactor. A su través, y unido a la parte libre del esmerilado, se introduce la sonda termométrica, alojada en el interior de una funda de vidrio, que llega hasta el lecho catalítico. En su base, el reactor se une al vaporizador de alimentación por una rótula.

En el Apéndice 9.1 se indican otros detalles accesorios.

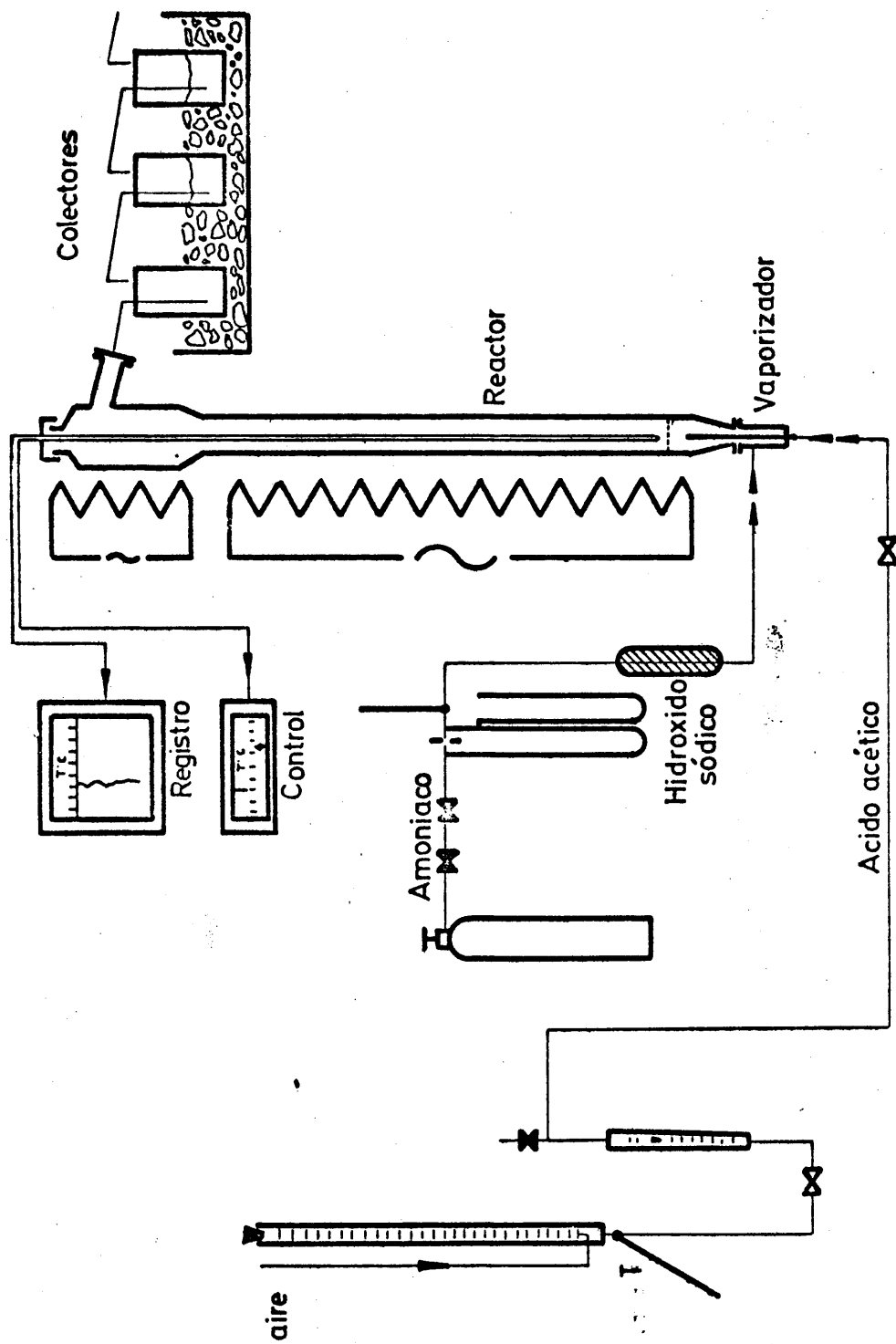


Figura 3.1
ESQUEMA DEL APARATO

3.2 SISTEMA DE ALIMENTACION DE REACCIONANTES

3.2.1 Alimentación de amoniaco

El amoniaco procedía de botellas de acero, en las que se encontraba líquido a presión. Una válvula de asiento situada en la parte superior de la botella permite la salida del gas; a continuación se reduce considerablemente la presión con una válvula de aguja, que a su vez permite suministrar un caudal próximo al deseado. El caudal se ajusta finalmente con otra válvula de aguja, de diseño especial, construida en acero.

A continuación de la válvula el gas atraviesa un diafragma medidor que provoca en la corriente gaseosa una pérdida de presión que se mide mediante un manómetro diferencial, cuyas ramas están conectadas a ambos lados del diafragma; de esta forma puede medirse el caudal de gas que circula por la conducción. Antes de entrar al reactor, el gas pasa a través de un lecho de pastillas de hidróxido sódico que elimina cualquier presencia eventual de agua. A continuación el gas entra al reactor a través del vaporizador.

3.2.2 Alimentación de ácido acético

El depósito de ácido acético consiste en una bureta cerrada por su parte superior con un tapón. En la parte inferior, sin llave, entra un tubo capilar conectado a la atmósfera. Al bajar el nivel de ácido en la bureta se produce un vacío relativo en la cámara superior que obliga a entrar al aire por el capilar, de tal forma que en la base de la bureta siempre reina la presión atmosférica, independientemente de la altura de líquido en la bureta, con lo que el caudal se mantiene constante. Un termómetro graduado en décimas de grado mide la temperatura del ácido a la salida de la bu-

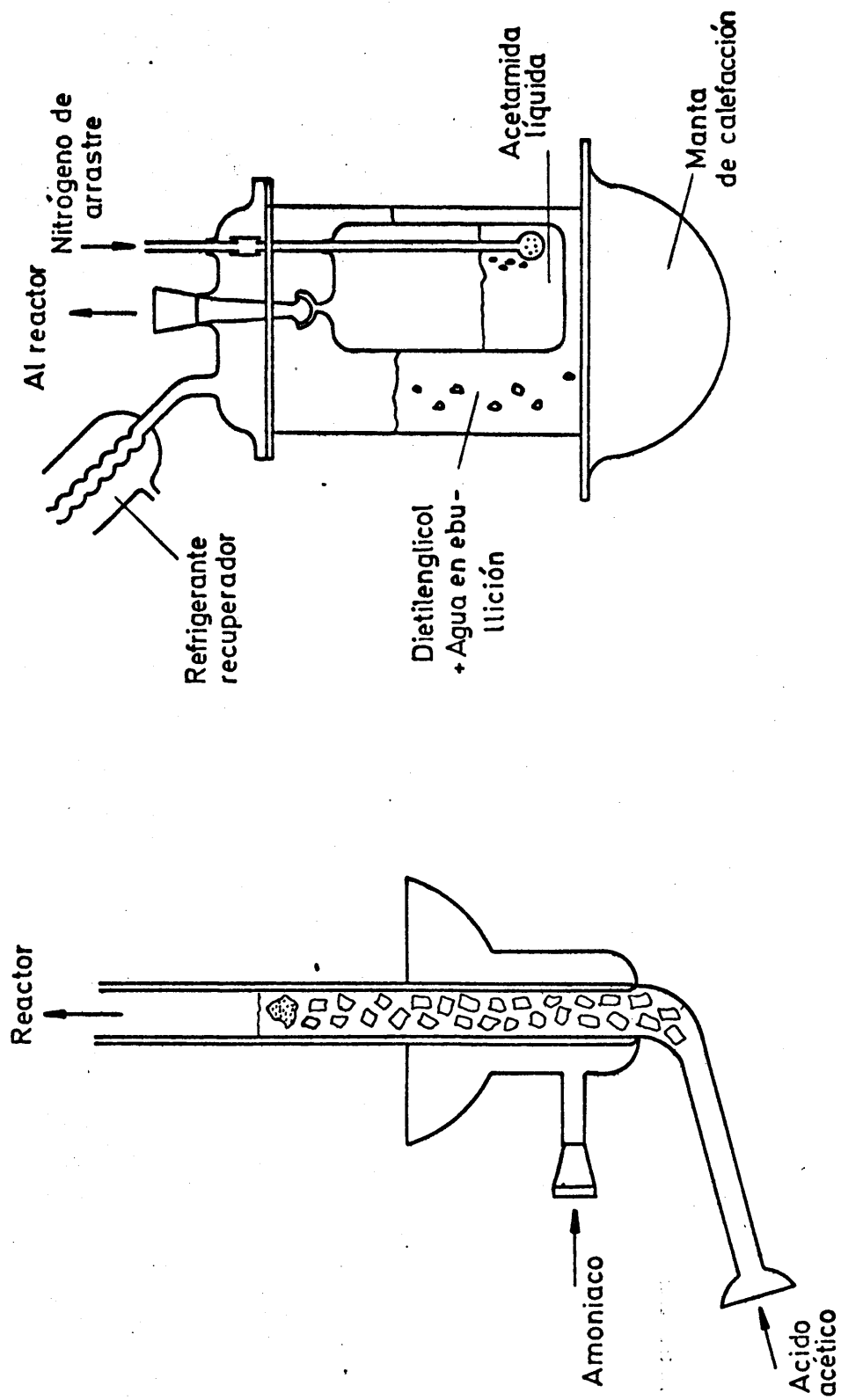


Figura 3.2
VAPORIZADORES DE ACIDO ACETICO Y ACETAMIDA

reta. A continuación, el ácido pasa por un rotámetro que indica la constancia del caudal y, aproximadamente, el valor de éste. Una válvula de aguja, análoga a la utilizada para el amoníaco, construida en duraluminio, permite la regulación precisa del caudal (hay que considerar que los caudales manejados son muy pequeños, del orden de 0,3 cc. por minuto). El ácido llega a la base del reactor penetrando en el vaporizador. Este se ha representado en la Figura 3.2 y consiste en esencia en un tubo de vidrio que entra por la rótula inferior del reactor. Esta zona se encuentra ya rodeada por el sistema de calefacción del mismo. El tubo está lleno de anillos Raschig y lleva un trocito de porcelana porosa en su parte superior; al ascender el ácido encuentra la pared cada vez más caliente, llega a hervir y a una cierta altura deja de ascender adquiriendo un nivel estacionario en el que la velocidad de vaporización iguala a la velocidad de alimentación. Antes de llegar a la placa los vapores de ácido acético se mezclan con el amoníaco gaseoso.

3.2.3 Alimentación de acetamida

En un experimento fue necesario alimentar acetamida que a la temperatura ambiente es sólida (punto de fusión = 80°C). Dado su elevado punto de ebullición, 222°C , se utilizó un sistema alimentador por arrastre con nitrógeno, cuyo esquema se indica en la Figura 3.2. Un pequeño frasco conteniendo la acetamida se sumerge en un baño de dietilenglicol y agua hirviendo a 140°C . En el momento de comenzar el experimento se hace burbujear a través de la acetamida líquida una corriente de nitrógeno que se satura de vapor de acetamida, arrastrándola a través del reactor.

3.3 SISTEMA DE RECOGIDA DE PRODUCTOS DE REACCION

A la salida del reactor, en su tubuladura lateral, se conecta un tren de retención formado por tres colectores unidos por esmerilados y enfriados con hielo; los dos últimos llevan un tubo de vidrio soldado a la entrada que acaba en el fondo en una salida capilar y se llenan de agua hasta la mitad, aproximadamente, de forma que los gases burbujan a su través. En el primer colector, vacío, se condensan la mayor parte de los productos de reacción, acetonitrilo, acetamida, acetato amónico y agua; el amoniaco no reaccionado se disuelve parcialmente en los productos condensados. El resto se disuelve totalmente en el segundo colector. El tercero se coloca únicamente como medida de seguridad.

El tubo capilar de los dos últimos colectores debe ser muy fino ya que, en caso contrario, la superficie de contacto entre el amoniaco y el agua en el extremo del capilar es tan grande que la disolución es muy rápida y se origina un vacío, succionándose la disolución hacia el reactor.

3.4 SISTEMAS DE CALEFACCION Y AISLAMIENTO

Durante la reacción hay que mantener el lecho catalítico a una temperatura constante y elevada (el intervalo de temperatura manejado fue de 320-470°C). Así mismo hay que vaporizar los reaccionantes y evitar la condensación de los productos a la salida del reactor, especialmente la acetamida que tiene un punto de ebullición elevado.

Todos los sistemas de calefacción necesarios para tal fin, son eléctricos, contruidos con hilo o cinta de resistencia. En el Apéndice se dan los detalles de cada uno de ellos.

El reactor va rodeado por una camisa de vidrio más ancha, que atenúa considerablemente las pérdidas de calor sin impedir la visión del lecho catalítico. En la zona anular que existe entre la camisa y el reactor se disponen simétricamente seis varillas de acero recubiertas por un refractario rosado, sobre el cual se arrolla el hilo de resistencia. Para obtener la calefacción adecuada se combinan las resistencias, de tal forma que dos se conectan independientemente a 125 V., y las cuatro restantes se agrupan en dos sistemas de dos resistencias en serie que, a su vez, se unen en paralelo y se conectan a un autotransformador que proporciona una diferencia de tensión variable. En serie con el circuito eléctrico de calefacción se conecta un controlador de temperatura que permite mantenerla en el lecho catalítico en un intervalo de $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ alrededor del valor deseado.

En la parte inferior del reactor, concéntrica con el vaporizador, se arrolla una resistencia para facilitar la ebullición del ácido acético. El ensanche superior se encuentra calorifugado con una resistencia eléctrica arrollada sobre un tubo de uralita, que se aísla con un cordón de amianto. La salida del reactor va calentada, para evitar condensaciones, mediante una resistencia eléctrica aislada con cordón de amianto.

Todas estas resistencias auxiliares se conectan a un autotransformador de múltiples salidas, que pueden dar voltajes de 5 en 5 voltios entre 0 y 220 V.

El reactor, las calefacciones y la camisa de vidrio son independientes entre sí, lo que facilita mucho su manipulación.

4. PROCEDIMIENTO

4.1 PLANTEAMIENTO DE UN EXPERIMENTO

En cada experimento se fijaron las siguientes variables y parámetros:

- Temperatura
- Razón M/A
- Relación molar amoníaco/ácido acético
- Presión

Conocida la cantidad de catalizador, M , colocada en el reactor, se calcula a partir de la cantidad M/A deseada, el caudal másico de ácido acético que hay que alimentar, A , moles gr/hr, y a partir de él, con la densidad, el caudal volumétrico. El calibrado del rotámetro indica la posición aproximada en que hay que situar la boya.

A partir del caudal de ácido acético y de la relación molar prefijada se calcula el caudal de amoníaco a utilizar; el calibrado del diafragma medidor indica la diferencia de altura manométrica necesaria.

4.2 DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

Una vez pesada la cantidad exacta de catalizador, en un recipiente cerrado para evitar que adsorba humedad, se introduce en el reactor por su parte superior. Se sitúa la sonda termométrica y se abre la válvula de la botella de amoníaco, fijándose el caudal con la válvula de aguja. A continuación se coloca el regulador de temperatura en el valor previsto y se conecta el registrador, cerrándose todos los circuitos eléctricos de calefacción.

Cuando se alcanza la temperatura de reacción en el lecho catalítico, se comienza a alimentar ácido acético desde la bureta, ajustando su caudal, no sólo por la posición del rotámetro, sino también observando el descenso del líquido en la bureta en un cierto intervalo de tiempo, mucho más exacto. Cuando el ácido asciende por el vaporizador y alcanza un nivel fijo, se comprueba que caudales y temperaturas se mantienen estacionarios, se conecta el tren de recogida y se da comienzo al experimento; en ese mismo momento se dispara el cronómetro y se anota la lectura de la bureta.

La duración normal de un experimento es de 40 minutos; cada 5 minutos se anotan todas las variables para asegurar su constancia.

La temperatura del lecho catalítico y del ensanche del reactor se miden automáticamente, registrándose cada 80 segundos. Al final del experimento se determina la temperatura media y la desviación máxima.

Para finalizar un experimento se separa el tren de retención; los colectores se lavan inmediatamente con agua y los productos de reacción se aforan a 200 cc. A continuación se analiza el acetonitrilo por cromatografía de gases, y la

acetamida y ácido acético por espectrofotometría; además se determina el ácido acético total alimentado por hidrólisis y el amoniaco libre por valoración con ácido clorhídrico. Los detalles de estas técnicas se especifican en el Apéndice 9.23

En cada experimento se miden las siguientes variables:

- h_a volumen de líquido en la bureta, cc.
- h_r altura de la boya en el rotámetro
- h_v altura del líquido en el vaporizador
- Δh_m lectura del manómetro diferencial correspondiente al diafragma de amoniaco, mm. de líquido
- M masa de catalizador, gr.
- ΔP pérdida de presión a través del lecho catalítico, mm. de Hg
- P_{at} presión atmosférica, mm de Hg.
- P_{pd} Presión a la salida del diafragma medidor de amoniaco, mm de Hg.
- t_a temperatura del ácido acético a la salida de la bureta, °C
- t_e temperatura en el ensanche, °C
- t_l temperatura del lecho catalítico, °C
- t_{pd} temperatura a la salida del diafragma medidor de amoniaco, °C
- θ duración del experimento, min.

Los cálculos realizados con estas magnitudes se especifican en el Apéndice 9.3

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la presentación de resultados se utilizan los siguientes conceptos:

- *Rendimiento del producto X*, n_X : moles de ácido acético transformado en el producto X/mol de ácido acético alimentado.
- *Conversión*: moles de ácido acético transformado en productos/mol de ácido acético alimentado.
- *Selectividad*: moles de ácido acético transformados en acetonitrilo y acetamida/mol de ácido acético transformado.

Las variables que se consideran son:

- Presión, mm. de Hg. o atmósferas
- Temperatura, °C
- Relación moles de amoníaco alimentados/mol de ácido acético alimentado.
- Razón masa de catalizador/caudal de ácido acético alimentado, M/A, gramos/(mol-gr/hr).

Los subíndices que se han utilizado para n son:

N : acetonitrilo

M : acetamida

A : ácido acético

B : amoníaco

W : agua

5.1 SELECCION DE CATALIZADOR

Se ensayaron dos catalizadores con los que se realizaron ocho experimentos a relaciones molares 1,5 y 2,5 moles de amoníaco por mol de ácido acético y a temperaturas de 355, 370, 400 y 450°C, respectivamente. En las Tablas 5.1 y 5.2 se indican los resultados obtenidos. En todos ellos se utilizó una razón M/A de 150 gramos de catalizador/mol.gr.de ácido acético/hora. La presión fue siempre de 720 mm. de Hg.

5.2 ESTUDIO CINETICO

5.2.1 Experimentos previos

5.2.1.1 Variación de la actividad del catalizador

Se realizó un ensayo de 65 horas de duración total interrumpido cada ocho horas, aproximadamente. Cada cuatro horas se recogieron los productos durante cuarenta minutos y se analizaron. Los experimentos se realizaron con una razón M/A

TABLA 5.1

Selección del catalizador

Catalizador: silicato de aluminio Tamaño: 80 - 100 mesh
M/A = 150 gr/(mol-gr/hr) P = 720 mm de Hg.

Exp.	Relación molar	Temperatura °C	n_N	n_M	n_A	Conversión %	Selectividad %
S-1	2,47	355	0,533	0,238	0,238	77,1	99
S-2	4,15	355	0,484	0,323	0,193	80,7	99
S-3	2,43	380	0,704	0,141	0,178	84,5	99
S-4	4,09	380	0,706	0,170	0,124	87,6	99
S-5	2,35	400	0,835	0,078	0,115	91,3	99
S-6	4,1	400	0,840	0,066	0,130	90,6	99
S-7	2,46	450	0,975	0,010	0,003	98,5	99
S-8	3,96	450	0,970	0,010	0,008	98,0	99

TABLA 5.2

Selección del catalizador

Catalizador: fosfato de boro Tamaño: 90 - 120 mesh
M/A = 150 gr/(mol-gr/hr) Presión = 720 mm de Hg

Exp.	Relación molar	Temperatura °C	n_N	n_M	n_A	Conversión %	Selectividad %
B-1	2,40	355	0,501	0,249	0,231	75,0	99
B-2	4,04	355	0,512	0,270	0,221	78,2	99
B-3	2,53	380	0,710	0,125	0,158	83,5	99
B-4	4,1	380	0,720	0,115	0,169	83,5	99
B-5	2,45	400	0,840	0,040	0,109	88,0	97,5
B-6	3,95	400	0,850	0,030	0,092	88,0	97,3
B-7	2,50	450	0,920	0,010	0,010	93,0	93,2
B-8	4,10	450	0,930	0,020	0,020	94,5	94,1

media de 9,8 gramos de catalizador/(mol gr. de ácido acético alimentado por hora) a 450°C y con una relación molar de 2,5 moles de amoníaco por mol de ácido acético.

La Tabla 5.3 resume los resultados obtenidos en los 17 análisis efectuados.

Las muestras V-101 y V-102 corresponden a un experimento realizado en las mismas condiciones, pero con silal ya utilizado durante 60 horas, tratado en un horno de mufla a 600°C durante seis horas.

5.2.1.2 Influencia de la relación molar

Para estudiar la influencia de esta variable, y elegir el intervalo más adecuado para el estudio cinético, se realizaron cinco experimentos a 420°C y razón M/A de 100 gr/(mol gr/hr), variando la relación molar desde 1,1 a 6 moles de amoníaco por mol de ácido acético alimentado. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla 5.4.

5.2.1.3 Influencia de la temperatura

Se realizaron ocho experimentos a relación molar 2,5 y razón M/A = 100, variando la temperatura desde 320 hasta 470°C, obteniéndose los resultados indicados en la Tabla 5.5.

5.2.2 Influencia de las etapas de transferencia de materia

Se realizaron cuatro experimentos variando el caudal total del gas a través del lecho catalítico manteniendo constantes la razón M/A, 10 gr/(mol-gr/hr), la relación molar, 2,5 y la temperatura, 450°C.

TABLA 5.3

Variación de la actividad con el tiempo
Muestras analizadas durante el experimento
Temperatura 450°C
M/A = 9,8 gr/(molgr/hr)
Masa de catalizador
Presión 717 mm de Hg.
Relación molar 2,5.

Muestra	Tiempo de utilización horas	M/A	Relación molar	n_N	n_M	n_A
V-1	0,2	9,5	2,45	0,331	0,200	0,441
V-2	4	9,7	2,66	0,321	0,190	0,462
V-3	8	10,1	2,65	0,340	0,210	0,452
V-4	12,2	9,6	2,59	0,340	0,205	0,449
V-5	16,2	9,8	2,55	0,337	0,202	0,439
V-6	20	10,0	2,51	0,346	0,199	0,452
V-7	24	9,9	2,54	0,336	0,201	0,431
V-8	28	9,3	2,52	0,347	0,195	0,450
V-9	32,2	9,5	2,56	0,329	0,194	0,439

TABLA 5.3 (Continuación)

Muestra	Tiempo de utilización horas	M/A	Relación molar	n _N	n _M	n _A
V-10	36	10,2	2,62	0,336	0,210	0,460
V-11	40	9,8	2,59	0,341	0,190	0,451
V-12	44	9,6	2,54	0,333	0,195	0,449
V-13	48	9,9	2,57	0,321	0,201	0,431
V-14	52,2	10,0	2,48	0,345	0,196	0,449
V-15	56	9,8	2,51	0,322	0,210	0,450
V-16	60	9,7	2,66	0,325	0,215	0,442
V-17	64	9,9	2,56	0,330	0,220	0,447
V-101	3	9,6	2,53	0,340	0,220	0,448
V-102	10	10,0	2,46	0,331	0,215	0,440

TABLA 5.4

Influencia de la relación molar

Temperatura: 420°C
M/A: 100 gr/(mol-gr/hr)
Catalizador SILAL
Tamaño: 80 - 100 mesh
Presión: 720 mm.

Exp.	Relación molar	n_N	n_M	n_A	Conversión %	Selectividad %
R-1	1,10	0,681	0,040	0,262	72,1	99
R-2	1,51	0,721	0,051	0,199	77,2	99
R-3	2,56	0,774	0,068	0,142	84,2	99
R-4	4,19	0,775	0,100	0,156	87,5	99
R-5	5,95	0,752	0,080	0,170	83,2	99

TABLA 5.5

Influencia de la temperatura

Catalizador SILAL
 Tamaño: 80-100 mesh
 M/A: 100 gr/(mol-gr/hr)
 Relación molar: 2,5
 Presión: 720 mm. de Hg.

Exp.	Temperatura	n_N	n_M	n_A	Conversión %	Selectividad %
T-1	320	0,180	0,452	0,370	63,2	99
T-2	355	0,453	0,280	0,301	73,3	99
T-3	370	0,540	0,200	0,250	74,0	99
T-4	385	0,655	0,128	0,200	78,3	99
T-5	400	0,774	0,068	0,142	84,2	99
T-6	420	0,948	0,005	0,061	95,3	99
T-7	450	0,980	0,007	0,001	98,7	99
T-8	470	0,940	0,007	0,002	94,7	95

Para ello fue preciso variar simultáneamente el caudal de amoníaco y ácido acético (para mantener constante la relación molar) y la cantidad de catalizador (para mantener constante la razón M/A).

La Tabla 5.6 resume los resultados obtenidos.

5.2.3 Curvas de distribución

Se realizaron 54 experimentos útiles con el catalizador seleccionado en las siguientes condiciones:

Temperatura: 400, 420, 450°C

Relación molar: 1,5; 2,5 y 4,0 moles de amoníaco/mol de ácido acético alimentado.

Razón M/A: 10, 25, 50, 100, 150 y 250 gr de catalizador/(mol de ácido acético/hr).

Todos los experimentos se realizaron con un caudal de ácido acético prácticamente igual a 0,333 moles gr/hr.

En la Tabla 5.7 se indican los resultados obtenidos.

5.3 CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES

Se determinó la superficie específica de cada catalizador utilizando la técnica descrita por Brunauer, Emmett y Teller (30) en un aparato "Area Meter" de la firma Strohlein.

Así mismo, realizando picnometrías con helio y mercurio (31) se determinó el volumen interior de los poros.

En la Tabla 5.8 se indican los resultados obtenidos.

TABLA 5.6

Influencia de la difusión externa

Temperatura: 450°C
M/A = 10 gr/(mol-gr/hr)
Relación molar: 2,5

Catalizador: SILICATO DE ALUMINIO
Tamaño: 80 - 100 mesh
Presión: 720 mm.

Exp.	Temperatura	Masa catalizador	Relación molar	Caudal total	n_N	n_M	n_A
D-1	450	2,0	2,55	16,6	0,334	0,190	0,440
D-2	450	3,33	2,43	19,0	0,313	0,199	0,422
D-3	450	4,0	2,53	22,76	0,330	0,198	0,433
D-4	450	5,0	2,50	28,32	0,320	0,204	0,420
°C				mmols/min.			

TABLA 5.7

Experimentos cinéticos

Caudal medio de ácido acético: 0,333 gr./min.

Presión media: 717 mm de Hg \Leftrightarrow 0,94 atm.

Catalizador: SILAL Tamaño: 80-100 mesh.

Clave de la numeración de los experimentos

1er número <u>Relación molar</u>	2º número <u>Temperatura</u>	3er número <u>M/A</u>
1 \leftrightarrow 1,5	1 \leftrightarrow 400	1 \leftrightarrow 10,0
2 \leftrightarrow 2,5	2 \leftrightarrow 420	2 \leftrightarrow 25,0
3 \leftrightarrow 4,0	3 \leftrightarrow 450	3 \leftrightarrow 50,0
		4 \leftrightarrow 100,0
		5 \leftrightarrow 150,0
		6 \leftrightarrow 250,0

Exp.	M/A	Relación molar	n_N	n_M	n_A
111	9,97	1,55	0,110	0,233	0,620
112	24,9	1,56	0,313	0,212	0,459
113	50,2	1,51	0,580	0,127	0,290
114	100,6	1,65	0,774	0,051	0,175
115	149,5	1,49	0,815	0,075	0,120
116	249,0	1,55	0,863	0,068	0,036
211	9,99	2,52	0,115	0,300	0,563
212	24,9	2,53	0,357	0,250	0,381
213	50,2	2,46	0,590	0,160	0,225

TABLA 5.7 (Continuación)

Exp.	M/A	Relación molar	n_N	n_M	n_A
214	99,0	2,55	0,774	0,068	0,105
215	148,2	2,52	0,840	0,074	0,060
216	248,0	2,61	0,955	0,045	0,020
311	9,96	4,01	0,136	0,299	0,560
312	25,1	4,08	0,375	0,277	0,362
313	50,2	4,08	0,627	0,162	0,182
314	99,5	4,11	0,820	0,100	0,105
315	148,9	4,02	0,882	0,110	0,040
316	247,0	4,03	0,925	0,059	0,015
121	9,94	1,56	0,145	0,325	0,551
122	25,02	1,61	0,485	0,157	0,353
123	50,4	1,49	0,695	0,080	0,220
124	99,9	1,55	0,920	0,050	0,061
125	151,0	1,50	0,910	0,060	0,105
126	248,0	1,53	0,950	0,053	0,003
221	9,94	2,55	0,205	0,291	0,520
222	25,09	2,55	0,510	0,178	0,271
223	51,0	2,60	0,725	0,105	0,149
224	100,0	2,55	0,928	0,010	0,050
225	150,2	2,60	0,930	0,030	0,035
226	249,1	2,55	0,953	0,036	0,010
321	9,91	3,98	0,156	0,301	0,560

TABLA 5.7 (Continuación)

Exp.	M/A	Relación molar	n_N	n_M	n_A
322	24,90	4,00	0,559	0,207	0,233
323	51,0	3,95	0,740	0,100	0,155
324	99,9	4,05	0,930	0,010	0,050
325	149,1	4,10	0,910	0,051	0,030
326	251,0	4,00	0,962	0,021	0,018
131	9,90	1,54	0,319	0,166	0,483
132	24,7	1,54	0,660	0,083	0,271
133	50,2	1,54	0,822	0,040	0,098
134	100,3	1,54	0,980	0,007	0,010
135	149,0	1,52	0,975	0,010	0,03
136	250,5	1,49	0,970	0,020	0,010
231	9,90	2,50	0,327	0,202	0,434
232	25,0	2,50	0,730	0,103	0,181
233	50,1	2,57	0,868	0,045	0,052
234	99,5	2,55	0,983	0,007	0,010
235	148,5	2,49	0,975	0,010	0,003
236	250,1	2,52	0,970	0,020	0,010
331	10,2	4,10	0,320	0,214	0,420
332	24,9	4,02	0,750	0,110	0,150
333	50,6	4,06	0,876	0,050	0,052
334	99,0	4,10	0,983	0,007	0,010
335	150,2	4,01	0,975	0,010	0,003
336	248	4,10	0,970	0,020	0,010

TABLA 5.8

Características de los catalizadores

Catalizador	Superficie específica (B.E.T.)	Volumen de poro He-Hg	Diámetro medio del poro (determinado en 9.6)
Silal activado	159	0,440	110
Silal regenerado	160	0,495	126
Fosfato de boro	16,3	0,300	736
Fosfato de boro utilizado	15,5	0,295	761
	m ² /gr	cc/gr.	Å

5.4 INFLUENCIA DEL DIAMETRO DEL REACTOR

Se realizaron ocho experimentos, cuatro en un reactor de 4,5 cm. de diámetro interior y cuatro en un reactor de 6 cm. Todos los experimentos se plantearon de forma que el número de Reynolds del gas a través del lecho fuera el mismo.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.9.

TABLA 5.9

Experimentos en reactores de 4,5 y 6 cm. de diámetro
 Catalizador SILAL Tamaño 80-140 mesh Temperatura 450°C
 Serie G: reactor de 6 cm. Serie M: reactor de 4,5 cm.

Exp.	Observación visual de la fluidización	Razón M/A	Relación molar	Expto. equiv. en $\emptyset = 3$ cm.	n_N	n_A
M-1	muy homogénea.	10	3,90	331	0,335	0,400
M-2	homogénea	25	3,85	332	0,762	0,141
M-3	burbuja	50	3,92	333	0,865	0,070
M-4	burbuja	100	3,90	334	0,960	0,030
G-1	muy homogénea	10	2,41	231	0,405	0,321
G-2	muy homogénea	25	2,43	232	0,765	0,165
G-3	muy homogénea	50	2,40	233	0,880	0,041
G-4	homogénea	100	2,40	234	0,971	0,023

6. DISCUSION DE RESULTADOS

6.1 SELECCION DE CATALIZADOR

Se realizó un estudio bibliográfico con miras a la selección del catalizador más adecuado para el proceso. Entre los numerosos catalizadores de deshidratación citados se eligieron dos: silal y fosfato de boro. El primero, un silicato de aluminio sintético, perteneciente al grupo de catalizadores de sílice-alúmina, por su probada eficacia en reacciones de deshidratación y con el que ya se han realizado otros estudios en este laboratorio (32), (33) y (34); el segundo por ser un excelente catalizador de deshidratación cuando intervienen compuestos nitrogenados.

Otro posible catalizador, el óxido de torio, utilizado por algunos autores (14) para este proceso, se descartó a la vista de los primeros resultados obtenidos con silal y fosfato de boro que daban rendimientos superiores a los citados en la bibliografía para el compuesto indicado.

En la Tabla 6.1 se dan las composiciones de los dos catalizadores, resumiéndose en el Apéndice 9.2.1 el método preparativo seguido.

TABLA 6.1

Composición de los catalizadores

	% SiO_2		% Al_2O_3		% P_2O_5		% B_2O_3	
	moles	peso	moles	peso	moles	peso	moles	peso
Fosfato de boro					50	67	50	33
Silal	60	37	40	63				

En las Figuras 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4 se han representado los resultados obtenidos en los experimentos de selección indicados en las Tablas 5.1 y 5.2.

En ellas puede observarse que la curva de rendimientos de acetonitrilo crece en todos los casos; sin embargo con el fosfato de boro por encima de 430°C tiende asintóticamente a un valor próximo a 0,9.

No obstante, los rendimientos alcanzados en acetonitrilo son similares con ambos catalizadores aunque se manifiesta una tendencia a ser algo mayores con el silal. Los rendimientos en el producto intermedio, acetamida, son superiores con este último catalizador por lo que la curva de conversión (rendimiento de acetonitrilo + rendimiento de acetamida) es claramente superior en el caso del silal.

Por otra parte, la selectividad se mantiene prácticamente constante (100%) con él; sin embargo, con el fosfato de boro decrece por encima de 400°C , probablemente por favorecerse alguna reacción de craqueo.

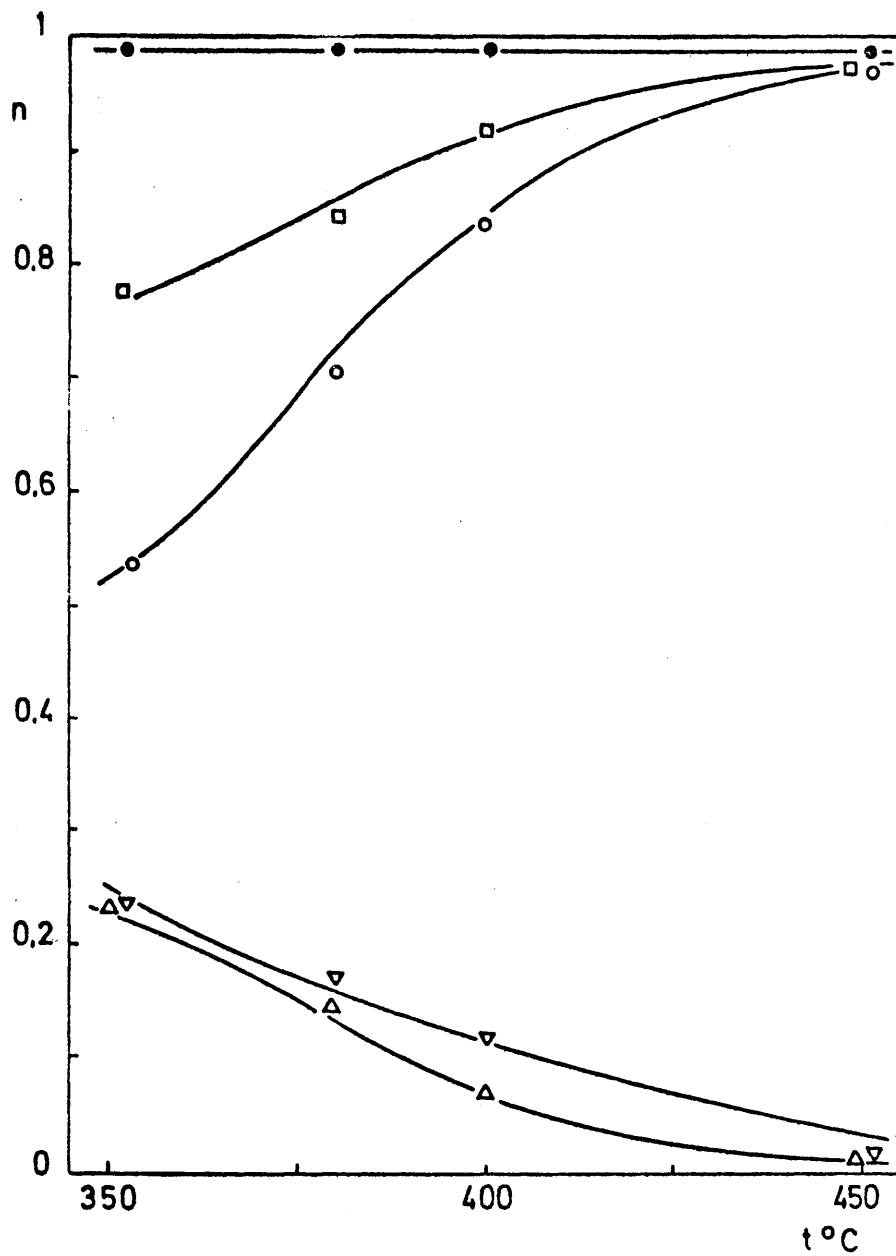


Figura 6.1

SELECCION DE CATALIZADOR

SILAL M/A = 150 $R_m = 2,5$

○ acetonitrilo △ acetamida ▽ ácido acético

□ conversión ● selectividad

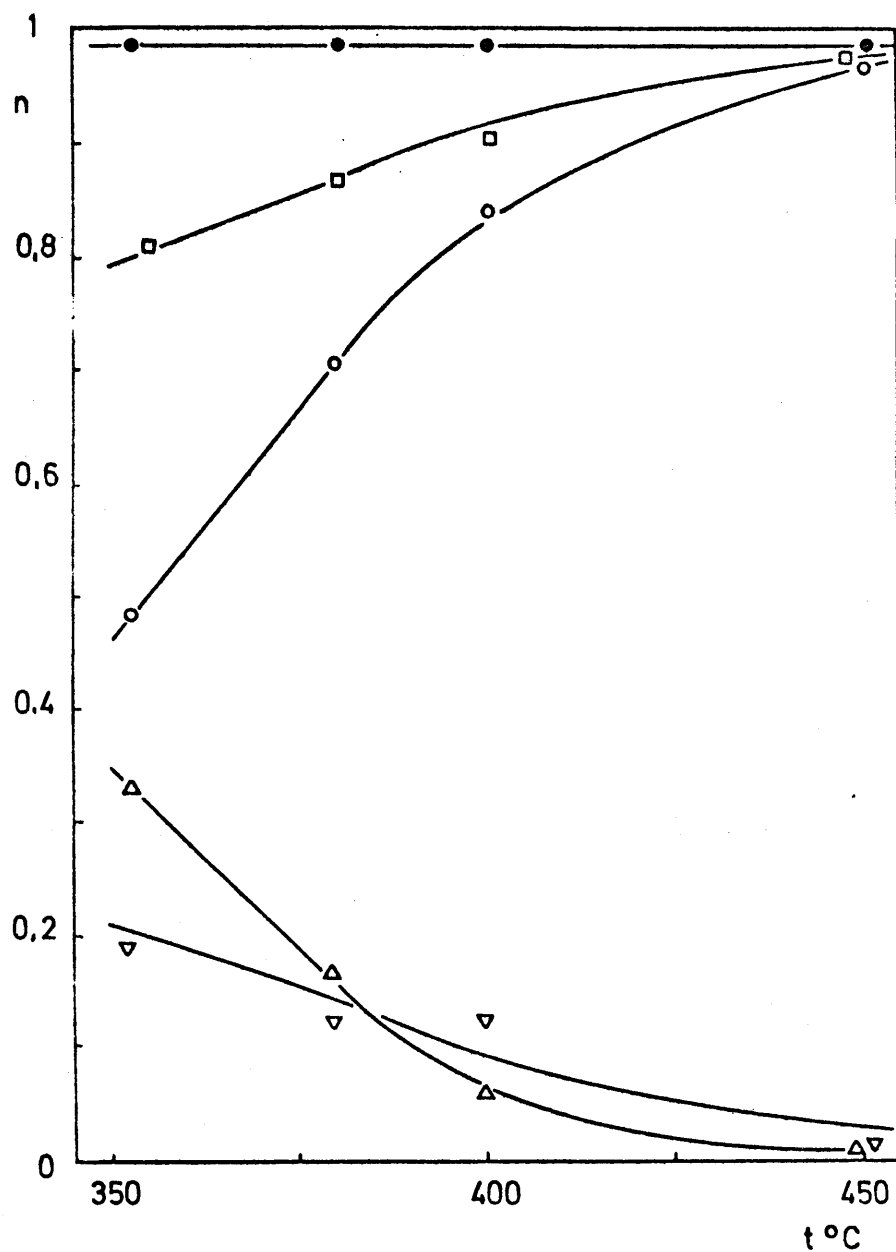
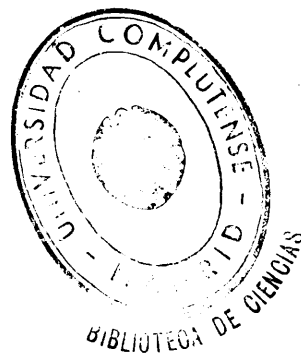


Figura 6.2

SELECCION DE CATALIZADOR

SILAL M/A = 150 $R_m = 4,0$

○ acetonitrilo △ acetamida ▽ ácido acético
□ conversión ● selectividad



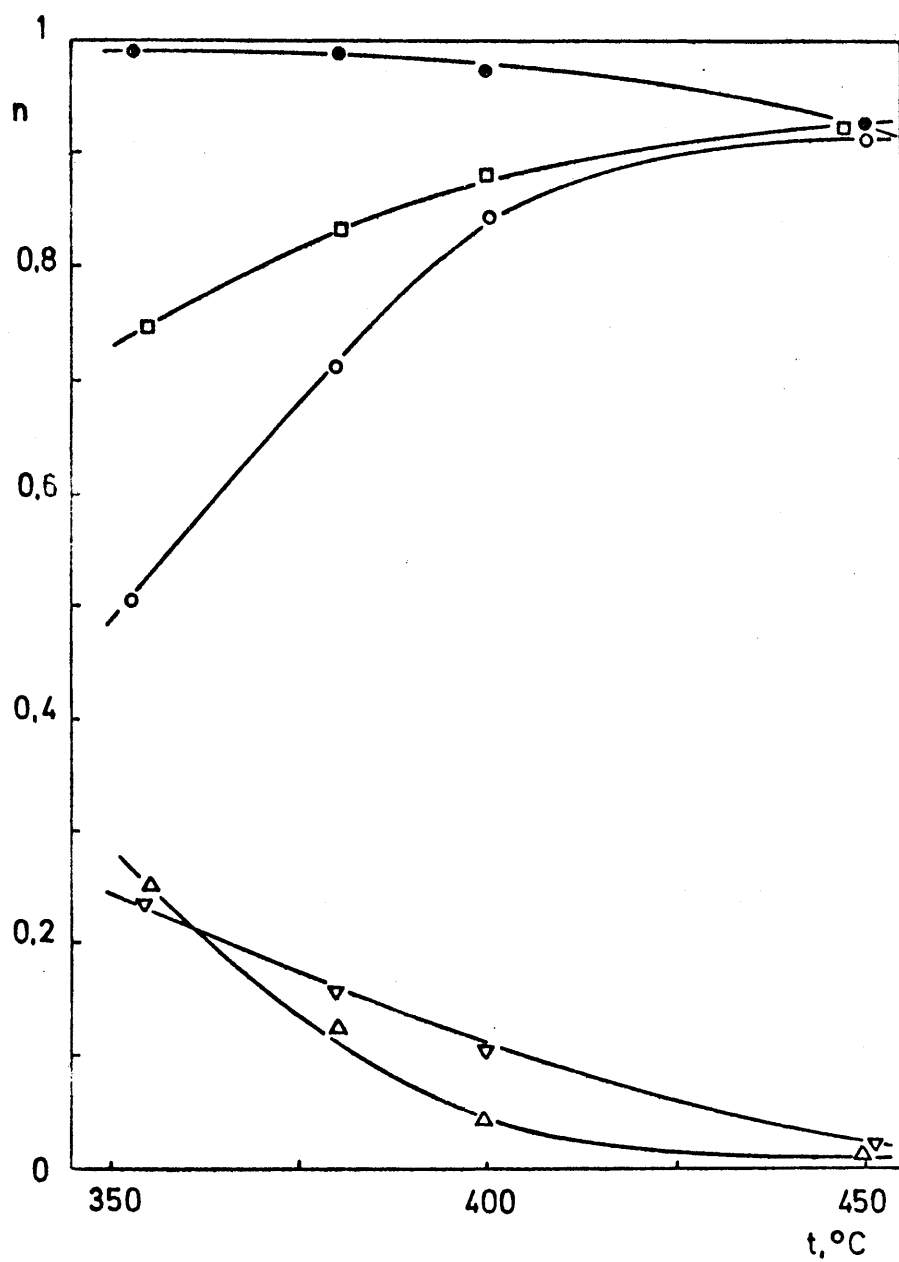


Figura 6.3

SELECCION DE CATALIZADOR

FOSFATO DE BORO M/A = 150 $R_m = 2,5$

○ acetonitrilo △ acetamida ▽ ácido acético
 □ conversión ● selectividad

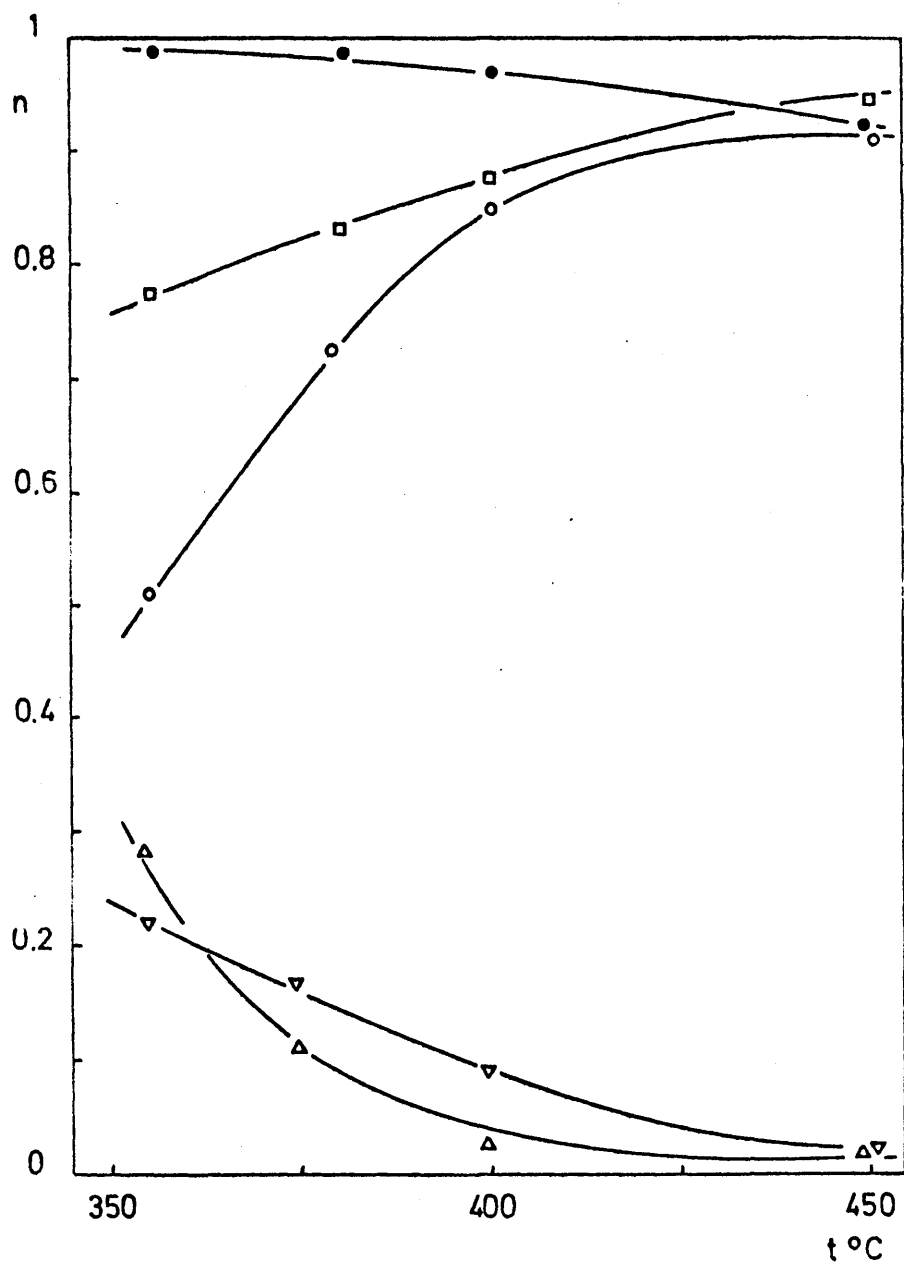


Figura 6.4

SELECCION DE CATALIZADOR

FOSFATO DE BORO $M/A = 150$ $R_m = 4,0$
 ○ acetonitrilo △ acetamida ◻ ácido acético
 □ conversión ● selectividad

Todas estas razones decidieron la selección del sí-
lal para el estudio cinético del proceso.

6.2 ESTUDIO CINETICO CON EL CATALIZADOR SELECCIONADO

6.2.1 Experimentos previos

6.2.1.1 Variación de la actividad del catalizador con el tiempo de utilización

La Figura 6.5 representa los resultados de la serie de experimentos V indicados en la Tabla 5.3. La pérdida de actividad de un catalizador se debe generalmente al bloqueo de los centros activos producido por la deposición de carbón procedente de degradaciones en las moléculas. De los tres productos orgánicos manejados, ácido acético y acetamida son los que se pueden degradar con más facilidad y tanto más cuanto más elevada es la temperatura. Por esta razón se operó a la temperatura máxima y con una razón M/A a la que el rendimiento en acetamida es apreciable, quedando todavía una cantidad considerable de ácido acético sin convertir (valores medios de los tres rendimientos en el experimento: $n_N = 0,334$, $n_M = 0,200$, $n_A = 0,444$).

En la Figura puede observarse que, dentro de los límites del error experimental ($\approx 3-4\%$), los rendimientos se mantienen constantes en todo el intervalo investigado. A partir de las 10 horas el catalizador adquirió un ligero color grisáceo, probablemente debido a algún depósito muy tenue de carbón; sin embargo no se observó disminución apreciable correspondiente en los rendimientos.

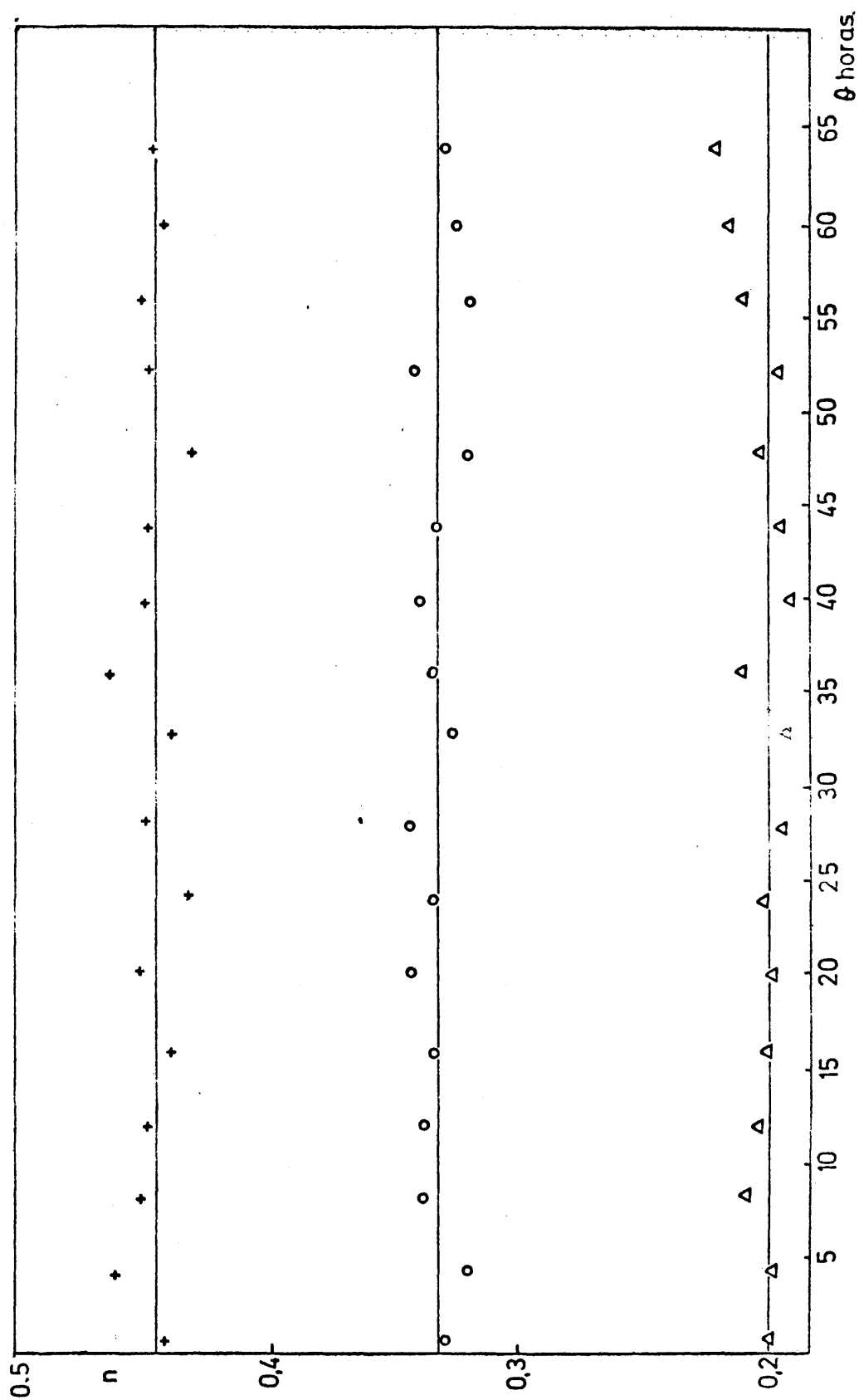


Figura 6.5
VARIACION DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR
CON EL TIEMPO DE UTILIZACION

El catalizador recupera sus propiedades y aspecto inicial tratándolo en un horno de mufla durante 6 horas a 600°C; el color gris desaparece y el catalizador conserva su actividad, como indican las muestras V-101 y V-102, obtenidas en el mismo tiempo aproximadamente, que las muestras V-2 y V-4 pero con catalizador tratado en un horno, en cuyos análisis se obtienen resultados paralelos. Asimismo coinciden las superficies específicas y volúmenes de poro del catalizador nuevo y del catalizador tratado (Apartado 5.3).

Durante el estudio cinético se utilizó siempre catalizador con menos de 65 horas de uso, aún cuando cabe esperar que la actividad se mantenga durante bastante más tiempo.

6.2.1.2 Selección del intervalo de variables a utilizar en el estudio cinético

El intervalo elegido como más adecuado para una variable dada manteniendo constantes las demás puede no serlo para otros valores de éstas. En rigor la selección de los intervalos a estudiar debería hacerse simultáneamente mediante una serie mínima de experimentos planeados por métodos estadísticos. Sin embargo en nuestro caso, dado que sólo se investigarán dos de ellas, temperatura y relación molar, se estudiaron por separado.

i) Relación molar amoníaco/ácido acético

En la Figura 6.6 se han representado los resultados de la Tabla 5.5, experimentos R. En ella puede observarse que el rendimiento en acetónitrilo crece hasta una relación 2,5, a partir de la cual se estabiliza, decreciendo ligeramente por encima de 4,2. Lo mismo sucede con la acetamida.

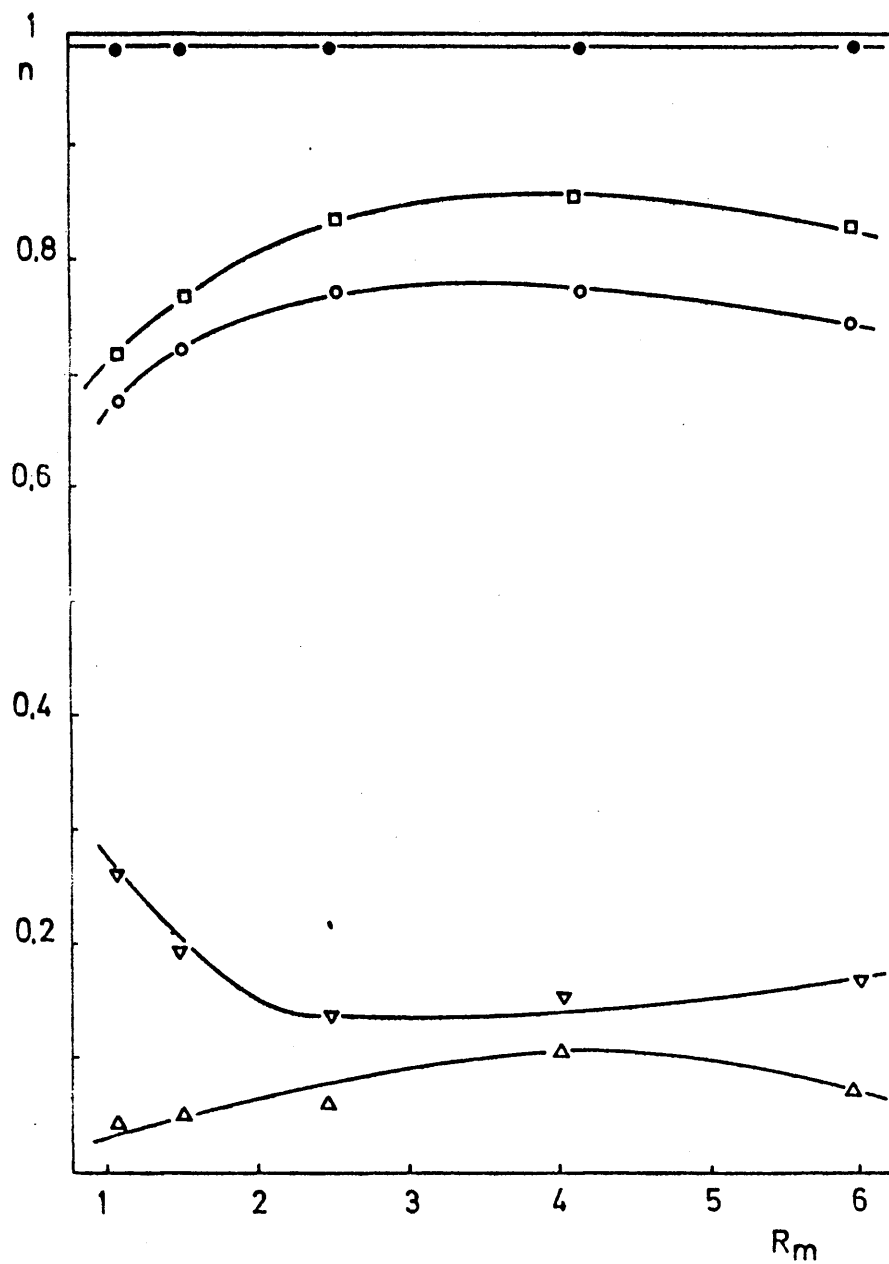


Figura 6.6

SELECCION DEL INTERVALO DE RELACION MOLAR

SILAL M/A= 100 T = 420°C

○ acetonitrilo Δ acetamida ▽ ácido acético

□ conversión ● selectividad

Analizando la conversión se observa que crece rápidamente hasta 2,5 (84,2%); de 2,5 a 4 disminuye apreciablemente la velocidad de crecimiento y por encima de 4 la conversión comienza a decrecer.

Puede explicarse este comportamiento considerando que el exceso de amoniaco aumenta el rendimiento hasta la relación molar 4, por encima de la cual la concentración de ácido acético se hace tan reducida que la velocidad de reacción disminuye.

Desde el punto de vista del rendimiento, la razón óptima es evidentemente 4. Sin embargo, en la práctica parece más lógico utilizar la relación 2,5, e incluso inferior, ya que para conseguir un aumento de rendimiento no muy grande, es preciso pasar de una relación 2,5 a 4, es decir, casi duplicar la cantidad de amoniaco con el consiguiente encarecimiento del proceso. Parece ser pues, que el intervalo de esta variable que debe investigarse es el comprendido entre 1,5 y 4,0.

ii) Temperatura

En la Figura 6.7 se han representado los resultados de la serie de experimentos T, indicados en la Tabla 5.6

Se observa un aumento creciente en los rendimientos en nitrilo con la temperatura hasta llegar a 450°C; por encima de este valor empieza a decrecer. Lo mismo ocurre con la conversión y la selectividad. Esto último parece indicar que se produce alguna otra reacción por encima de esta temperatura; probablemente se trata de una degradación del ácido acético por descarboxilación que conduce a metano y dióxido de carbono. Este último quizás reaccione con el amoniaco para producir carbonato y carbamato amónicos (21), aunque estos extremos no fueron comprobados.

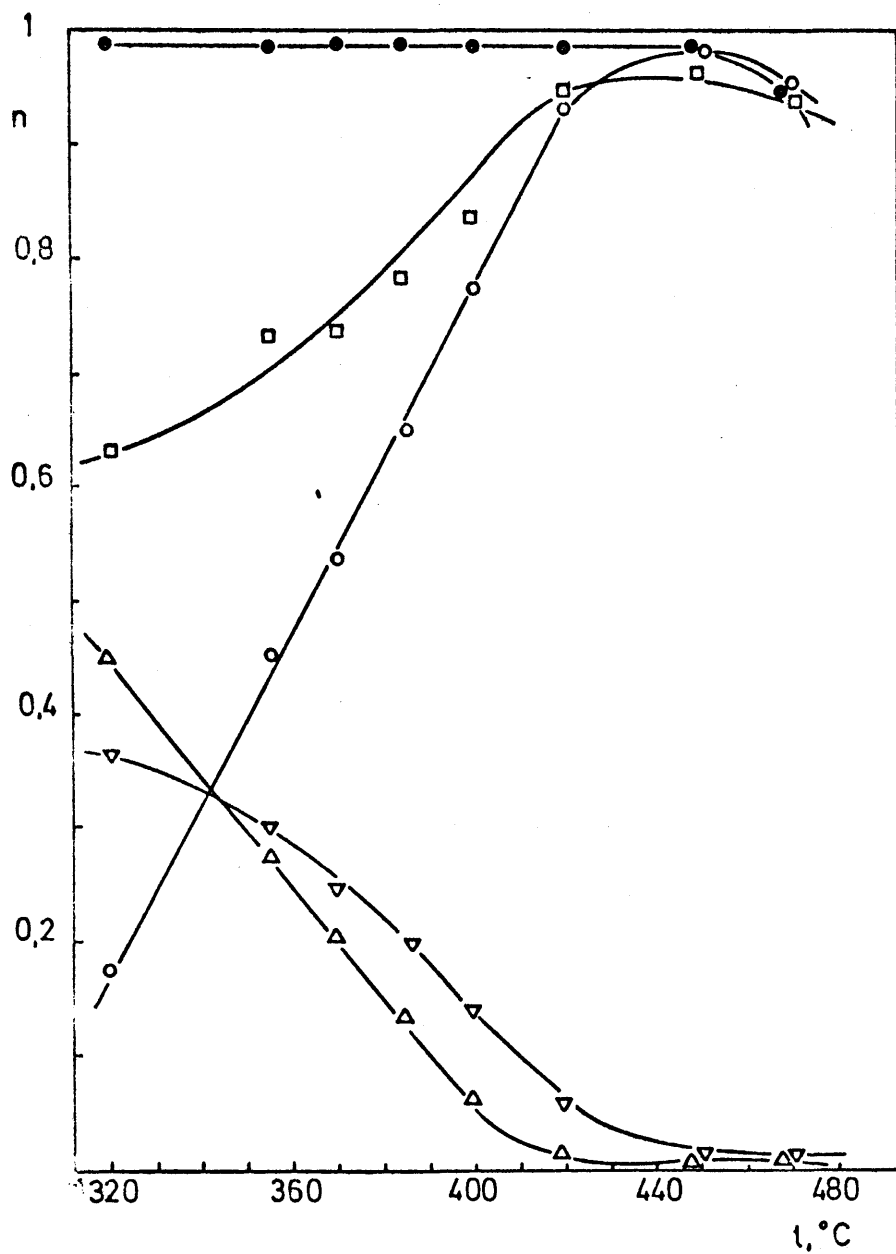


Figura 6.7

SELECCION DEL INTERVALO DE TEMPERATURA

SILAL M/A = 100 $R_m = 2,5$

○ acetonitrilo △ acetamida ▽ ácido acético
 □ conversión ● selectividad

Por tanto, se deduce que no resulta aconsejable sobrepasar esta temperatura; el valor óptimo está situado entre 400 y 450°C, que será el intervalo que se manejará en el estudio cinético.

6.2.2 Estudio cinético

6.2.2.1 Consideraciones previas semicuantitativas

En las Figuras 6.8 a 6.16 se han representado las curvas de distribución de productos en función de la razón M/A, masa de catalizador/caudal de ácido acético alimentado, proporcional a la velocidad espacial, M/A_t , utilizada por otros autores en procesos en flujo.

En ordenadas se han representado los rendimientos de cada producto, n_i , cociente entre el número de moles del compuesto i producidas y el número de moles de ácido acético alimentado, que equivale al cociente

$$n_i = \frac{C_i}{C_A}$$

representando C_i y C_A las concentraciones molares del componente i y del ácido acético alimentado, respectivamente.

La velocidad neta de aparición de un producto, expresada como $dn_i/d(M/A)$, es la pendiente de la curva de distribución correspondiente a dicho producto; lo mismo ocurre con la velocidad de desaparición de un reaccionante, $-dn_i/d(M/A)$.

A continuación se analizan las curvas de distribución de cada uno de los reaccionantes y productos.

i) *Ácido acético*

Del examen de las curvas de distribución se deduce que la cantidad de ácido acético no reaccionado disminuye continuamente al aumentar la razón M/A para todas las temperaturas y relaciones molares. Así mismo, la pendiente (velocidad de desaparición) es inicialmente muy abrupta, suavizándose paulatinamente.

A la temperatura más baja, 400°C, y a las tres relaciones molares, la pendiente continúa decreciendo incluso para el valor máximo de la razón M/A investigado, 250; por tanto, no llega a alcanzarse el equilibrio. La velocidad de desaparición para M/A 250 es más pronunciada a la relación molar más baja (1,5) debido a que al ser la conversión para esta relación molar menor que la correspondiente a las otras dos relaciones molares, el sistema se encuentra más alejado del equilibrio.

A 420°C y relaciones molares 1,5 y 2,5 se manifiesta la misma tónica, pero ya para la relación molar superior, 4, se alcanza un tramo prácticamente horizontal, coincidente con el equilibrio (velocidad neta de desaparición de ácido acético igual a cero); la concentración correspondiente a este tramo vale $n_A = 0,01 - 0,02$ y se alcanza para M/A = 200.

A 450°C se alcanza el equilibrio a las tres relaciones molares; para relación 1,5 a M/A = 100 y para las dos relaciones restantes a M/A = 90, aproximadamente.

ii) *Acetamida*

La curva de aparición de acetamida muestra en todos los casos un primer tramo de pendiente positiva y decreciente;

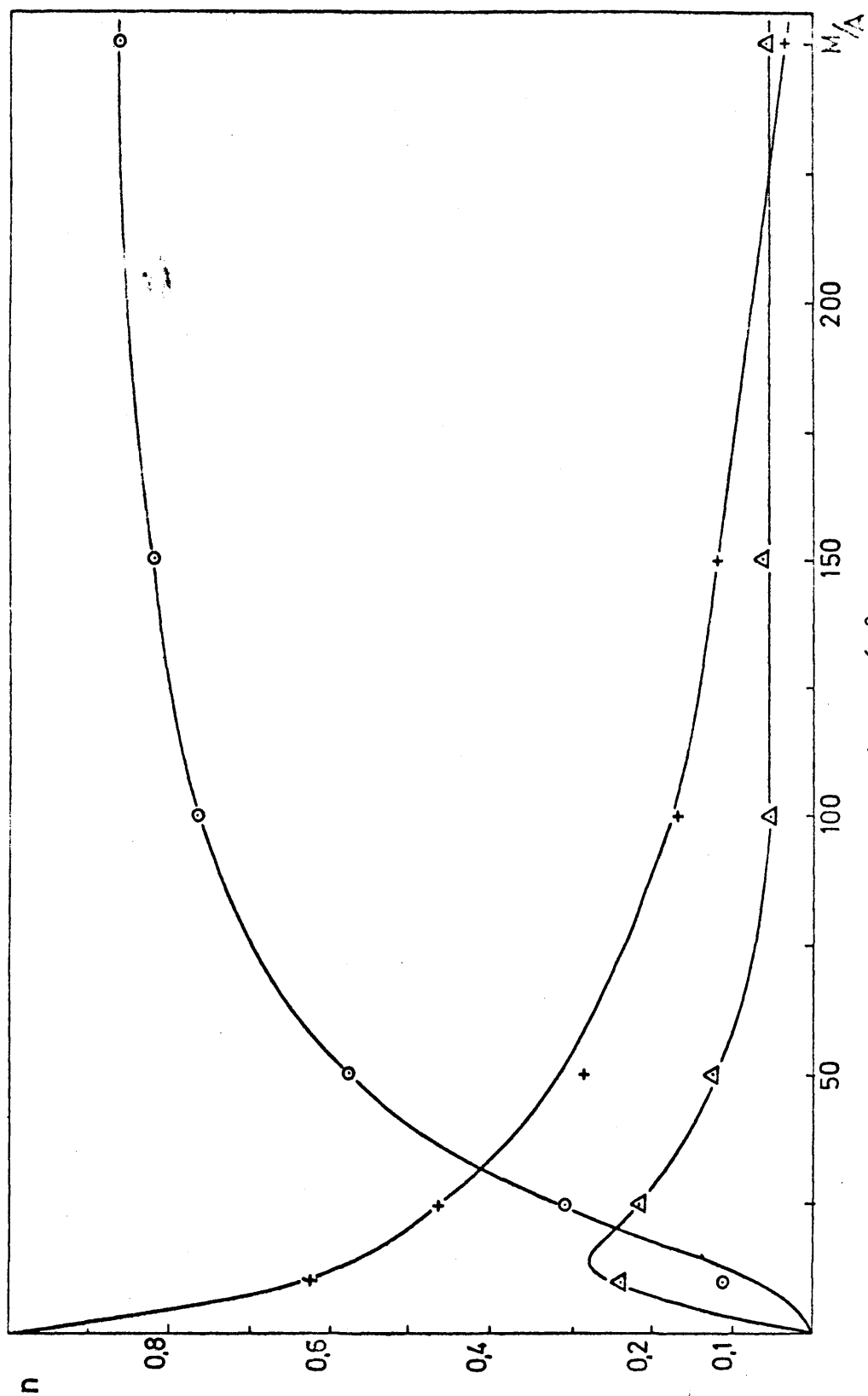


Figura 6.8

CURVAS DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS

$T = 400^{\circ}\text{C}$ $R_m = 1,5$ o acetone nitrilo Δ ácido acético + acetamida

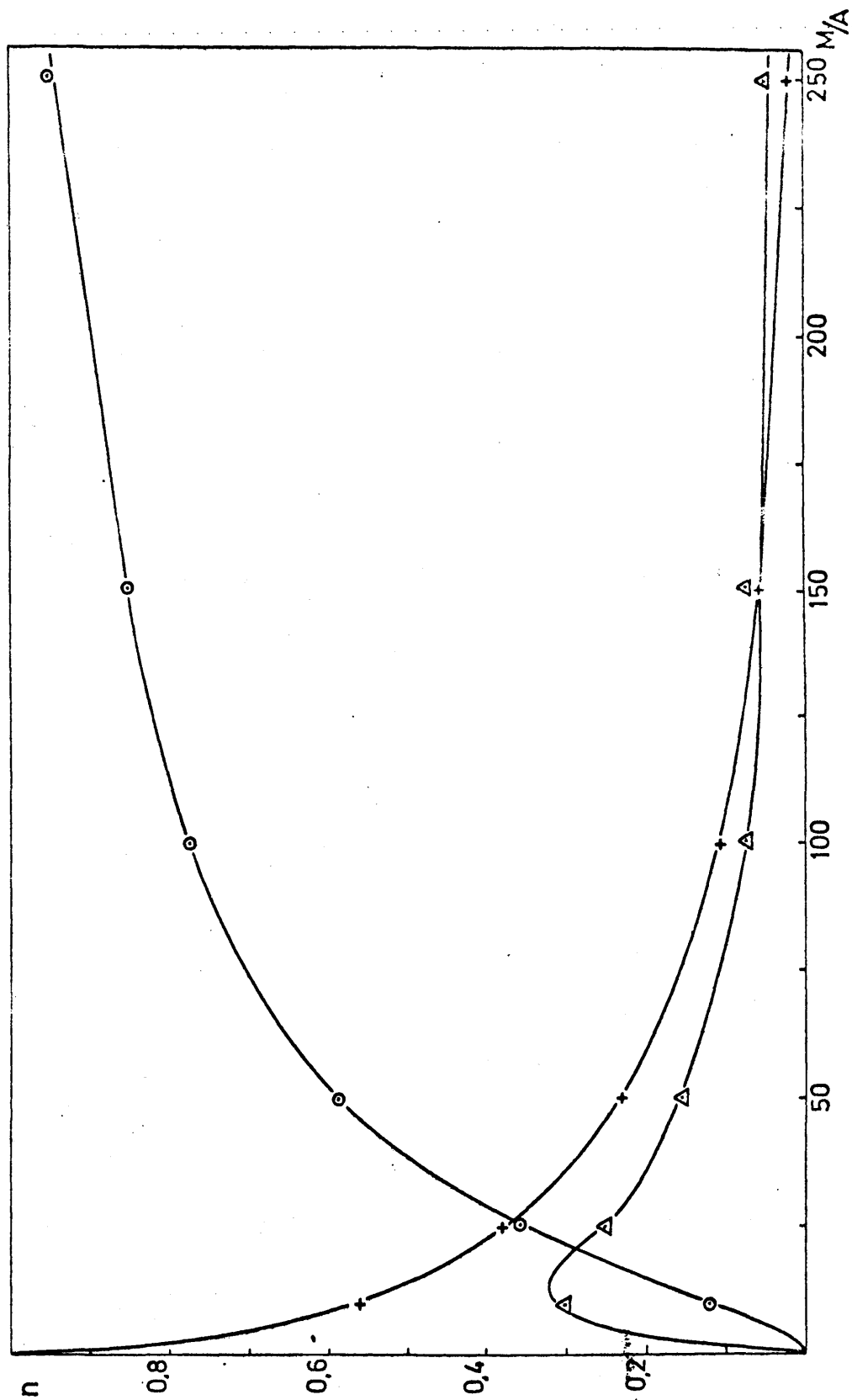


Figura 6.9

CURVAS DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS

$T = 400^{\circ}\text{C}$ $R_m = 2,5$ o acetone Δ acetamida $+$ ácido acético

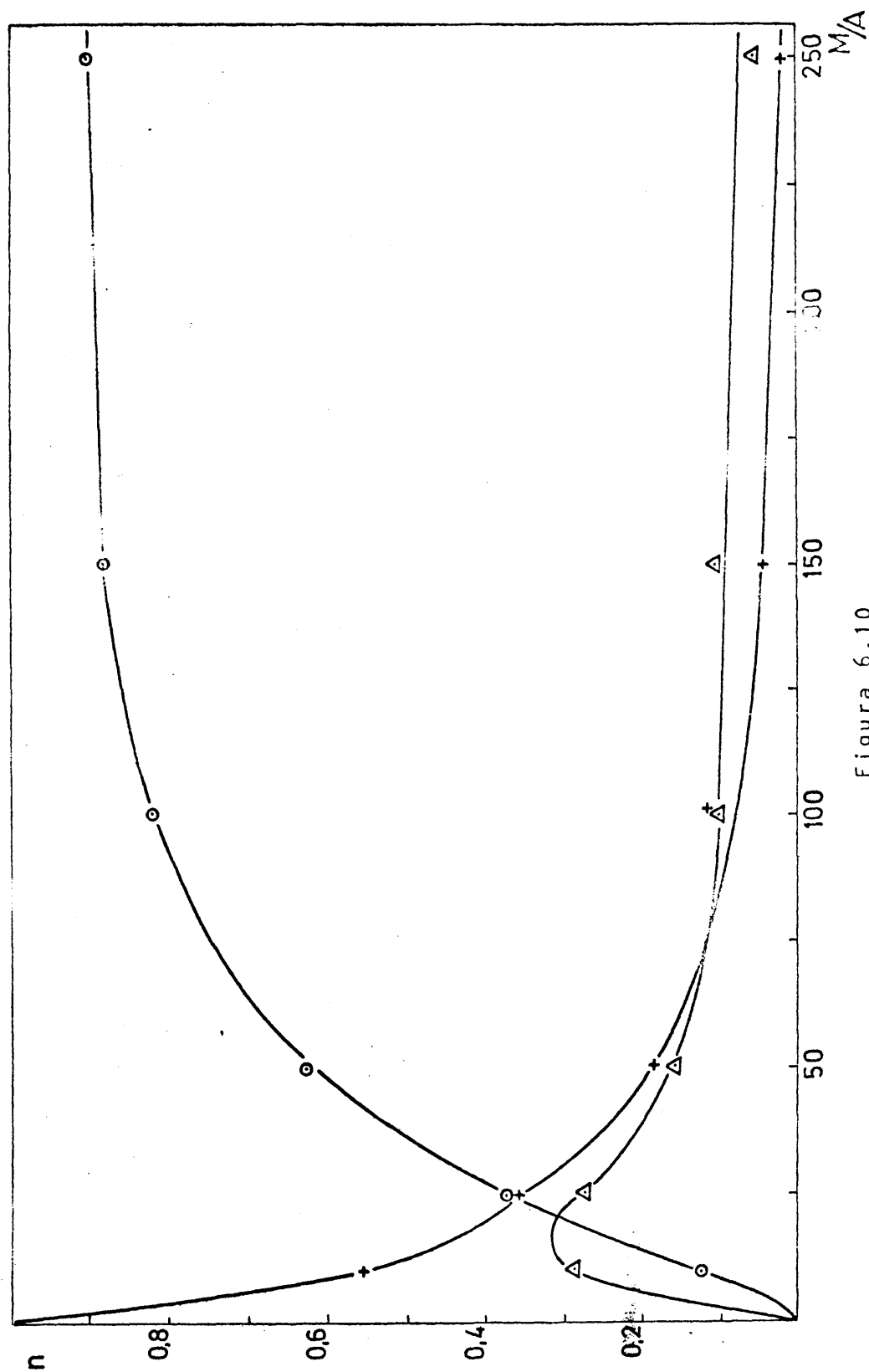


Figura 6.10

CURVAS DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS

$T = 400^\circ\text{C}$ $R_m = 4.0$ \circ acetonitrilo Δ acetamida $+$ ácido acético

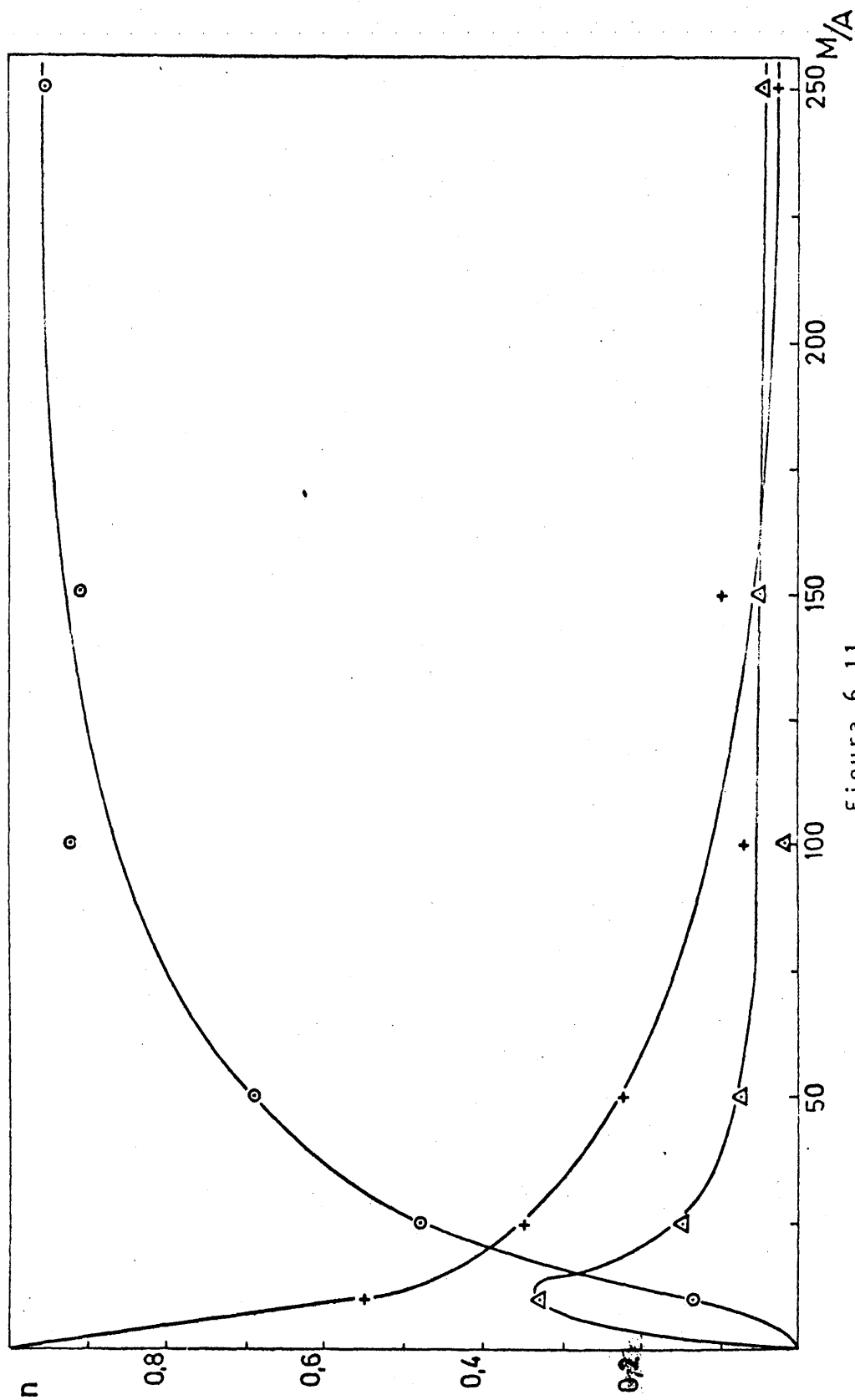


Figura 6.11

CURVAS DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS

$T = 420^{\circ}\text{C}$ $R_m = 1,5$ o acetamida Δ acetoniitrilo + ácido acético

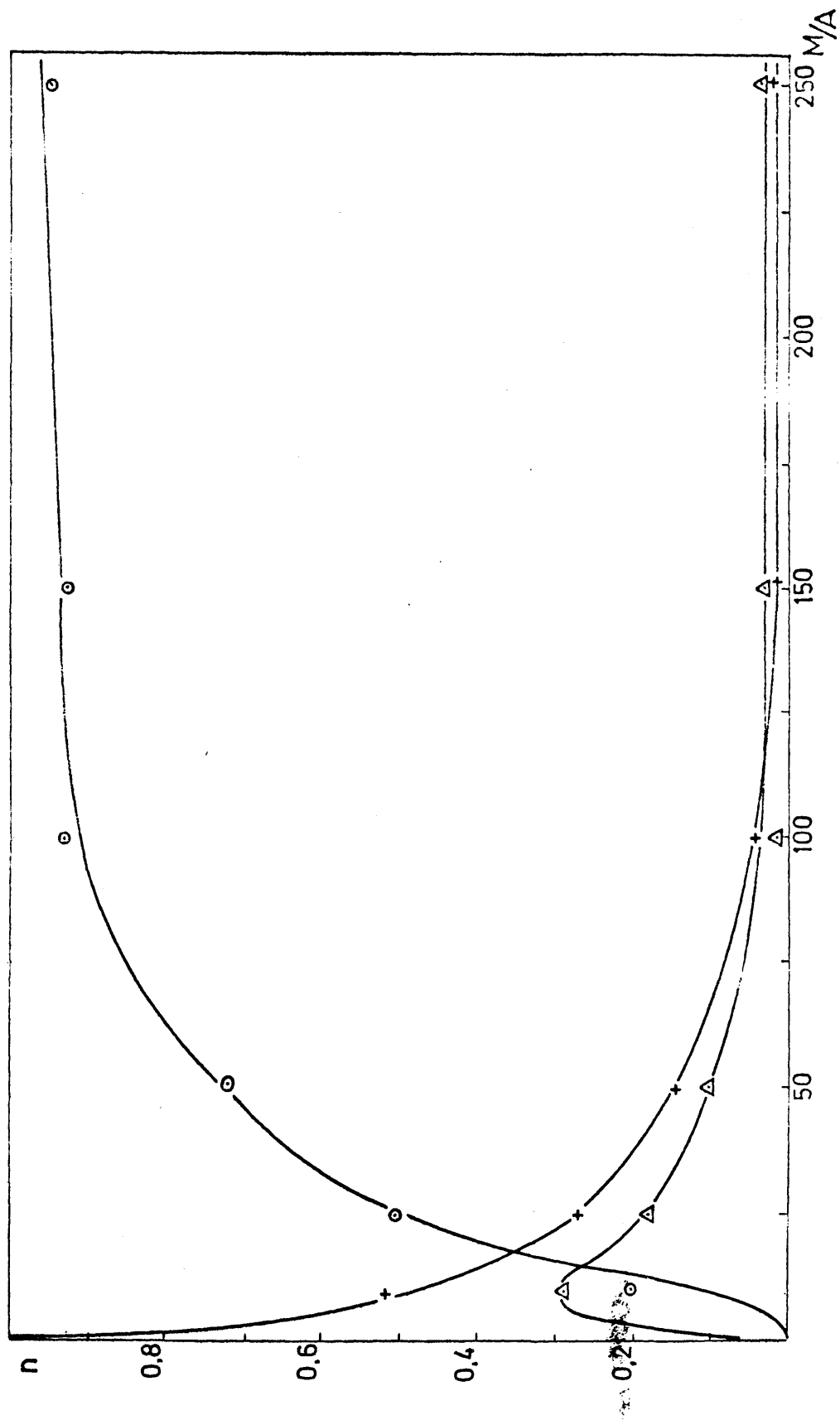


Figura 6.12

CURVAS DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS

$T = 420^{\circ}\text{C}$ $R_m = 2,5$ o acetnitrilo Δ acetamida + ácido acético

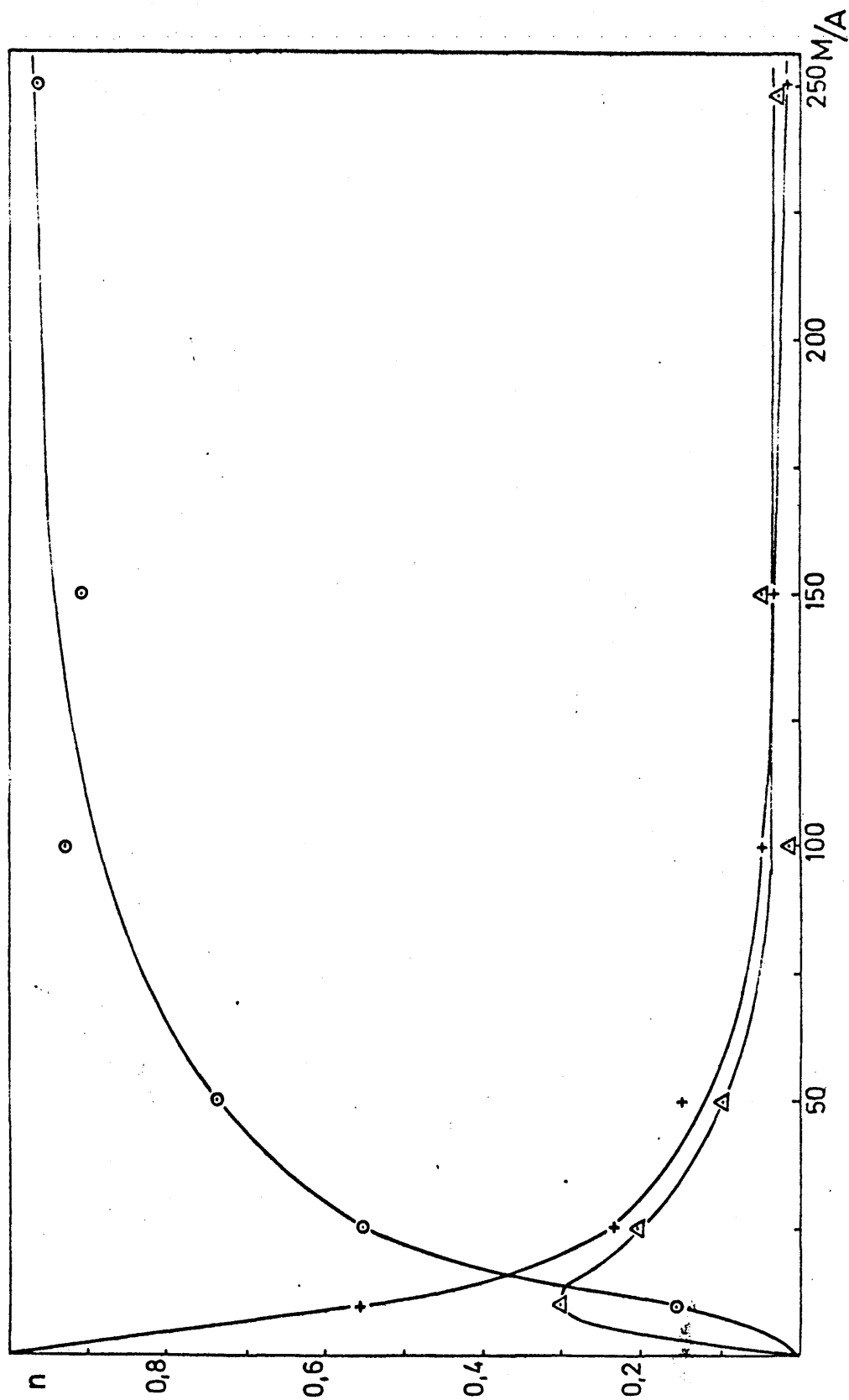


Figura 6.13

CURVAS DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS

$T = 420^{\circ}\text{C}$ $R_m = 4,0$ o acetonitrilo Δ acetamida + ácido acético

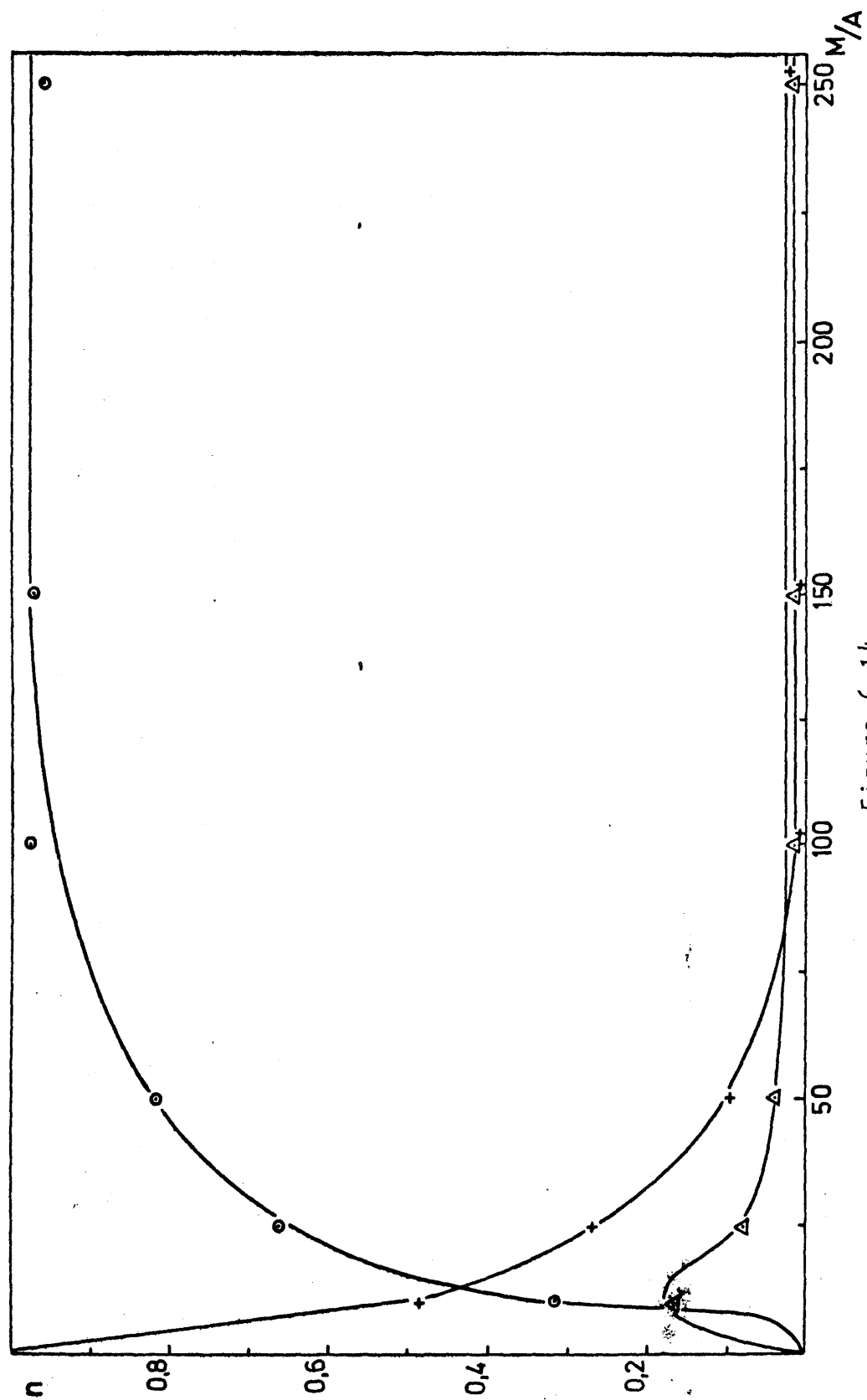


Figura 6.14

CURVAS DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS

$T = 450^\circ\text{C}$ $R_m = 1,5$ o acetonitrilo Δ acetamida $+$ ácido acético

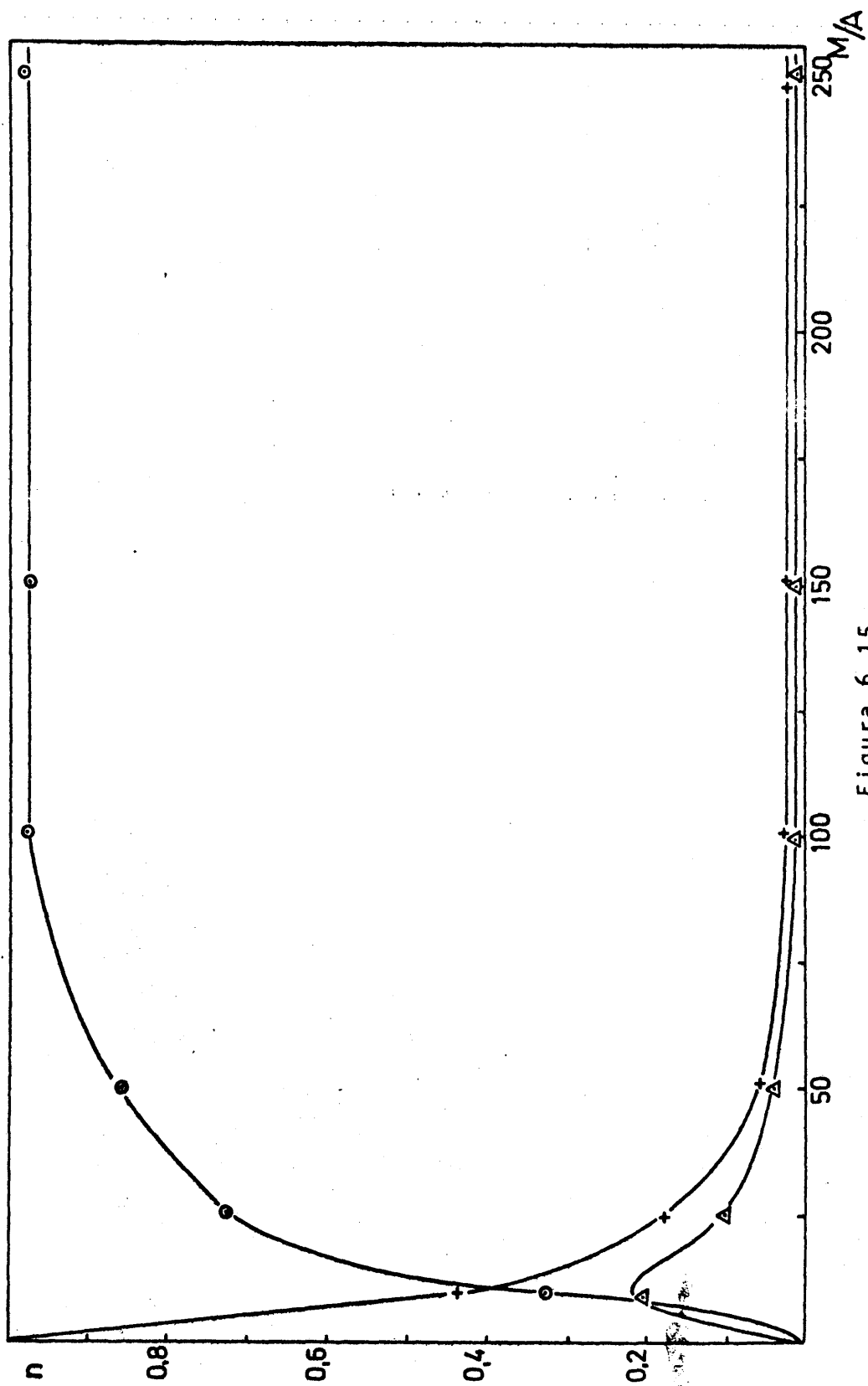


Figura 6.15

CURVAS DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS

$T = 450^{\circ}\text{C}$ $R_m = 2,5$ ○ acetamida Δ ácido acético + acetamida

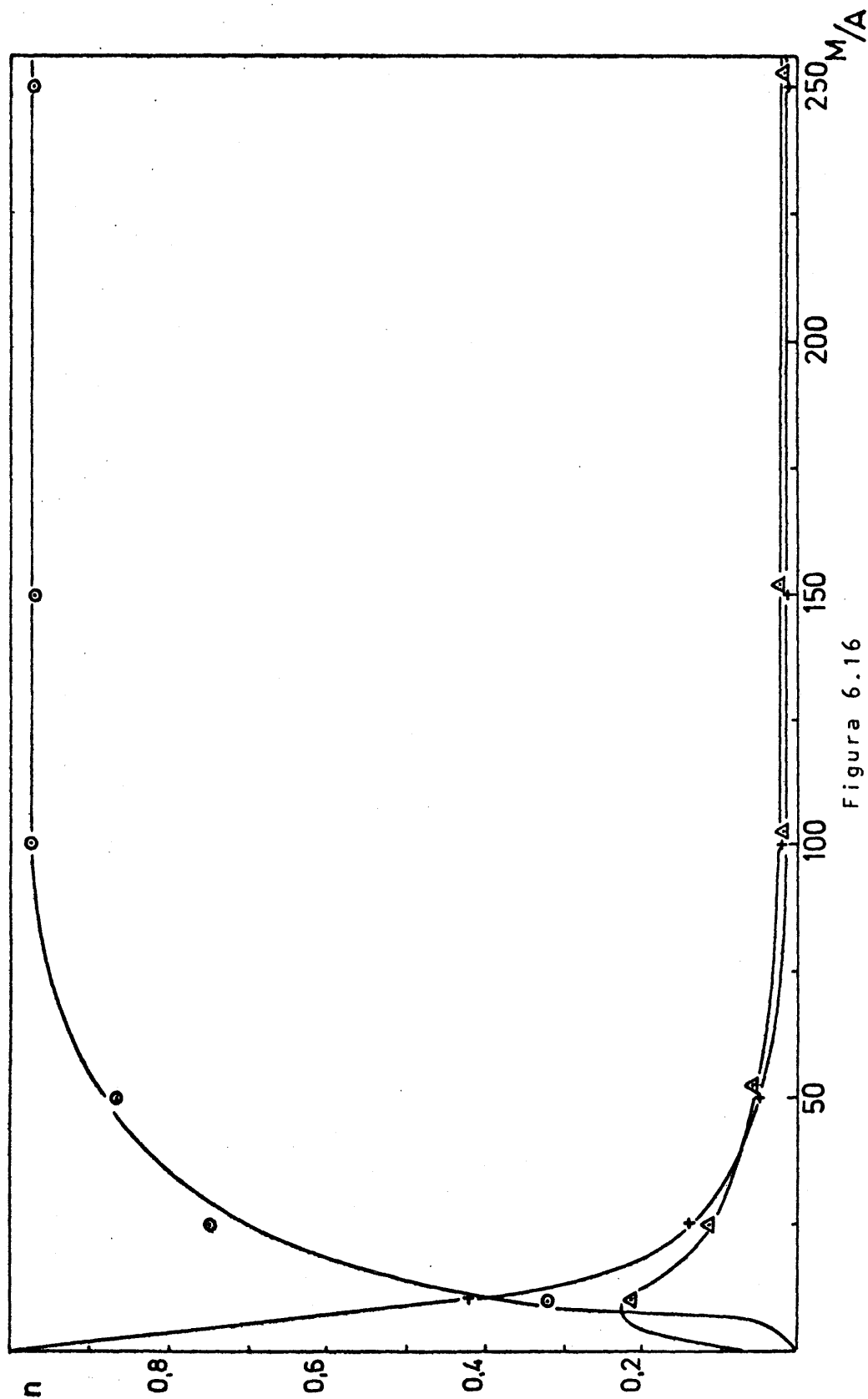


Figura 6.16

CURVAS DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS

$T = 450^{\circ}\text{C}$ $R_m = 4,0$ o acetamida Δ ácido acético + acetamida

pasa después por un máximo a relación M/A baja (entre 10 y 20) y luego decrece también con pendiente decreciente alcanzando finalmente un valor asintótico constante. Se observa que esta curva se hace horizontal antes de que se alcance el verdadero equilibrio, demostrado por la horizontalidad de las curvas de ácido acético y acetonitrilo; este tramo horizontal de la curva de acetamida sólo indica la igualdad en las velocidades de aparición y desaparición de este producto, es decir, que la velocidad neta de aparición de acetonitrilo (distinta de cero antes de alcanzarse el equilibrio) es igual a la velocidad de desaparición de ácido acético.

iii) Acetonitrilo

El rendimiento de acetonitrilo crece al aumentar la razón M/A; inicialmente la pendiente aumenta, pasa por un punto de inflexión y luego comienza a decrecer. El punto de inflexión coincide aproximadamente con el máximo de la curva de aparición de acetamida.

De la misma forma que la curva de desaparición de ácido acético, a partir de 420°C, y por encima de un cierto valor de M/A, se alcanza un tramo horizontal coincidente con el equilibrio verdadero. El rendimiento alcanzado en estas condiciones es 0,97-0,98 y se alcanza para los mismos valores de M/A aproximadamente que en la curva de desaparición de ácido acético, es decir, 200 para relación molar 4,0 a 420°C y 90-100 para las tres relaciones molares a 450°C.

La forma citada de las curvas de distribución es característica de sistemas de reacciones consecutivas del tipo:

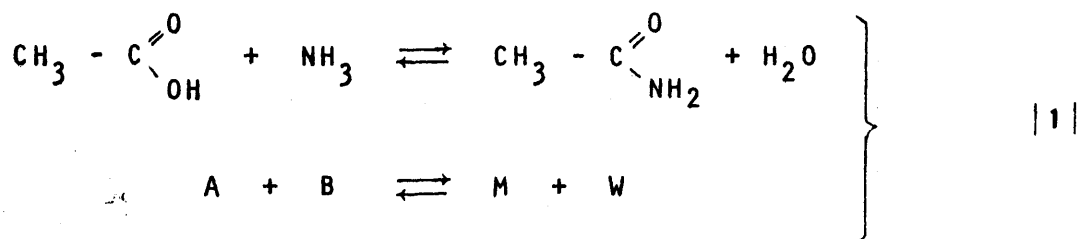


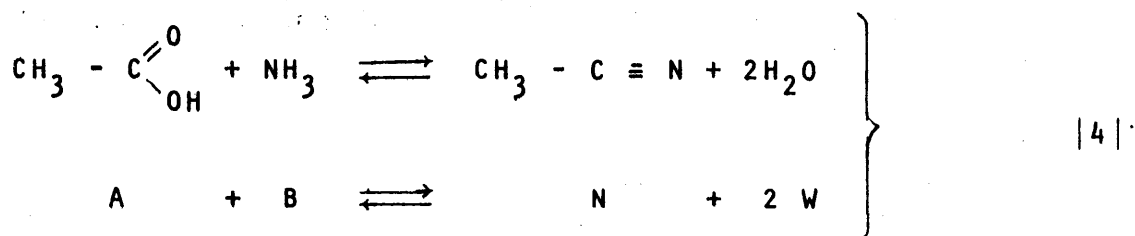
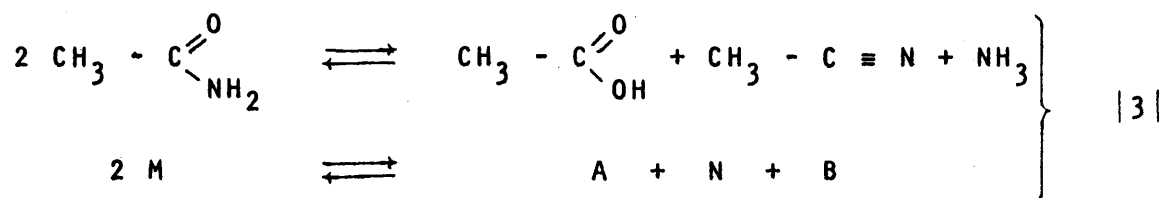
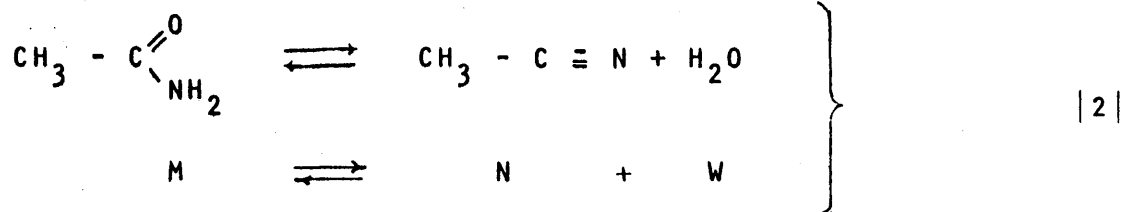
En efecto, inicialmente la velocidad neta de formación de acetamida es muy grande por haber mucho ácido acético (etapa $A + M$). Al disminuir la concentración de ácido la velocidad de la primera reacción disminuye (formación de acetamida) a la par que, al hacerse mayor n_M , aumenta la velocidad de la segunda reacción (desaparición de acetamida); por ello, la velocidad neta va disminuyendo hasta pasar por un máximo y hacerse negativa.

Mientras aumenta el rendimiento de acetamida la velocidad de la segunda reacción debe crecer (primera parte de la curva de aparición de acetonitrilo). Al pasar por el máximo de la curva de acetamida y disminuir n_M , la velocidad neta de aparición de acetonitrilo debe decrecer, y de aquí que, coincidente con el máximo de la curva de acetamida, aparezca un punto de inflexión en la curva del acetonitrilo.

Se comprende que, más tarde, al interpretar cuantitativamente estos resultados con el fin de deducir las correspondientes ecuaciones cinéticas, sólo podrán utilizarse los datos experimentales correspondientes a la zona anterior al equilibrio.

La bibliografía consultada, (33) (35), da como posibles las siguientes reacciones elementales:





De ahora en adelante, y para simplificar, se utilizará la forma abreviada indicada bajo cada reacción para representar los distintos reaccionantes y productos.

El estudio termodinámico realizado (Apéndice 9.4) indica que las reacciones |2|, |3| y |4| presentan una variación de energía libre standard o normal menor que cero y muy elevada en el intervalo de temperatura investigado y por tanto, además de ser posibles, pueden considerarse prácticamente como irreversibles. La reacción |1| tiene una variación de energía libre normal prácticamente cero, lo que la hace viable pero obliga a considerarla en principio como reversible.

De las cuatro reacciones elementales sólo desaparece ácido acético en dos de ellas, |1| y |4|. La reacción |4| es una combinación de |1| y |2| y se justificaría cuando a $M/A = 0$, existiera una velocidad finita de aparición de acetonitrilo,

(pendiente positiva en la curva de aparición de este producto); sin embargo, la curva presenta una forma sigmoide clara, con un punto de inflexión coincidente con el máximo de la acetamida, como ya se ha indicado. Esta forma concuerda con una tangente en el origen cero. Por esta razón puede descartarse la reacción |4|, lo que determina que siendo la reacción |1| la única en la que desaparece ácido acético está presente en todos los sistemas de reacciones elementales que puedan plantearse.

La reacción |3| es citada por la bibliografía (35) como descomposición térmica de la acetamida, indicándose que se produce en ácidos grasos superiores. A fin de comprobar su viabilidad se realizó un experimento semicuantitativo, H-2, en que se alimentó acetamida arrastrada por nitrógeno a través del reactor sin catalizador a 440°C (Tabla 6.2) en el que no se detectó ácido acético, lo cual indica que la reacción |3| no se produce en fase homogénea. Es evidente que esto no prueba que

TABLA 6.2

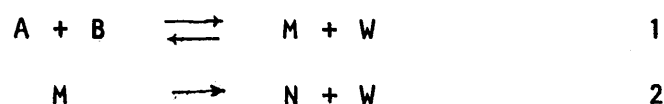
Experimentos en fase homogénea

Exp.	Mezcla	Relación molar	T	n_N	n_M	n_A
H-1	Acido acético/ amoníaco	1/2	440°	0	0	1
H-2	Acetamida- nitrógeno		440°	≈ 0,4	≈ 0,6	0

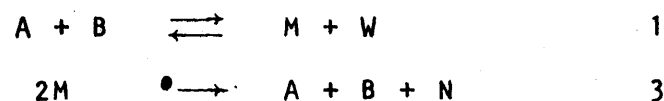
la reacción no pueda desarrollarse en presencia del catalizador. Sin embargo, no puede comprobarse experimentalmente este último extremo porque si se realiza el mismo experimento con catalizador el agua formada en la reacción 2 se combinaría en presencia del mismo con la acetamida siguiendo la primera reacción en sentido inverso (ya se ha indicado que probablemente es reversible), produciendo ácido acético.

Así pues, pueden aceptarse los siguientes esquemas de reacciones elementales, incluyendo la reacción 3.

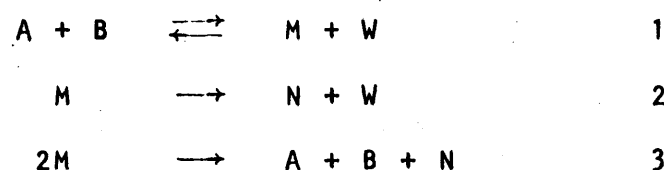
Sistema I



Sistema II



Sistema III



Las velocidades netas de aparición o desaparición de reaccionantes y productos serán una suma algébrica de las velocidades con que transcurran las reacciones elementales en que participan.

Según esto:

Sistema I

Velocidad de desaparición de ácido acético

$$-r_A = -\frac{dn_A}{d(M/A)} = r_1 - r'_1 \quad |6-1|$$

Velocidad de aparición de acetamida

$$r_M = r_1 - r'_1 - r_2 \quad |6-2|$$

Velocidad de aparición de acetonitrilo

$$r_N = r_2 \quad |6-3|$$

Sistema II

$$r_A = r_1 - r'_1 - \frac{r_2}{2} \quad |6-4|$$

$$r_M = r_1 - r'_1 - r_2 \quad |6-5|$$

$$r_N = \frac{r_3}{2} \quad |6-6|$$

Sistema III

$$r_A = r_1 - r'_1 - \frac{r_3}{2} \quad |6-7|$$

$$r_M = r_1 - r'_1 - r_2 - r_3 \quad |6-8|$$

$$r_N = r_2 + \frac{r_3}{2} \quad |6-9|$$

Como puede observarse, las ecuaciones de velocidad de los Sistemas II y III se complican por la presencia de la reacción 3; si se une esto a que la aludida reacción es citada por la bibliografía como descomposición térmica, circunstancia que se ha comprobado que no se verifica en nuestro caso, parece razonable descartar en principio esta reacción, centrando el estudio en el sistema de reacción I. De no conseguirse la interpretación cinética del proceso con este sistema, volverían a tomarse en consideración los dos restantes.

6.2.2.2 Estructura del catalizador

Según diversos autores (36) (37) (38) se puede afirmar que los silicatos de aluminio sintéticos presentan dos tipos de centros activos; unos, α , que actúan cediendo protones (ácidos de Bronsted) y otros, β , que aceptan pares electrónicos (ácidos de Lewis).

De dichos trabajos se deduce que la proporción de centros α y β varía, aumentando la cantidad de centros α con la temperatura y, especialmente, con la presencia de agua (producto de las reacciones 1 y 2). Así mismo, en la bibliografía (37) se indica que en estudios realizados sobre adsorción de amoníaco con este tipo de catalizadores, se ha detectado espectroscópicamente ión amonio, lo que hace pensar que, en presencia de agua este compuesto se adsorbe sobre centros activos α .

Con objeto de aclarar las condiciones de adsorción de reaccionantes y productos se realizaron una serie de experimentos en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer, Fraktometer F-6, utilizando una columna rellena con el silal utilizado como catalizador, de 4 mm. de diámetro interior y 2 m. de longitud. La columna se mantuvo a 370-390°C, que aunque inferior a las utilizadas en el proceso eran las máximas permitidas por el aparato. Los productos se arrastran a través de la columna con nitrógeno como gas portador.

Los experimentos realizados se indican en la Tabla 6.3. La Figura 6.17 resumen en un solo esquema la forma de todos los picos cromatográficos obtenidos y los tiempos de retención aproximados.

Aunque las condiciones reinantes en la columna no son iguales a las existentes en el lecho catalítico (lecho fijo, presencia de un inerte, etc) se pueden deducir las siguientes conclusiones:

El tiempo de retención del n-heptano (hidrocarburo saturado apolar), puede considerarse como el volumen muerto del aparato, es decir, el tiempo que tarda un gas en pasar por las conducciones y el lecho poroso de la columna sin adsorberse con el caudal utilizado.

El agua y el amoníaco se adsorben muy fuertemente sobre el silal como indican los elevados tiempos de retención y la forma prolongada de los picos.

El acetonitrilo se adsorbe apreciablemente sobre el catalizador pero en extensión mucho menor que agua y amoníaco.

El ácido acético en ausencia de amoníaco se deshidrata térmicamente a anhídrido acético; el segundo pico, acha-

TABLA 6.3

Experimentos cromatográficos

Columna de 4 mm de D.I. Temperatura: 370-390°C
 Relleno: SILAL 80-100 mesh. Gas portador: nitrógeno

Exp. n°	Producto inyectado	Cantidad	Detector	Tiempo de retención	Observaciones
1	n heptano	0,3 µl	Ionización de llama (FID)	45"	Pico muy agudo
2	acetonitrilo	0,3 µl	FID	4'50"	
3	ácido acético	0,5 µl	Conductividad térmica (CT)	2' (2'30")	Pico muy agudo. cresta a 2'30"
4	anhídrido acético	0,5 µl	CT	2'	Pico muy agudo
5	amoníaco	0,1 ml	CT	20'	Cresta muy prolongada
6	agua	0,5 µl	CT	26'	Cresta muy prolongada
7	acetamida+agua	0,1 µl	CT	4'45" (20')	Pico agudo. Cresta muy prolongada

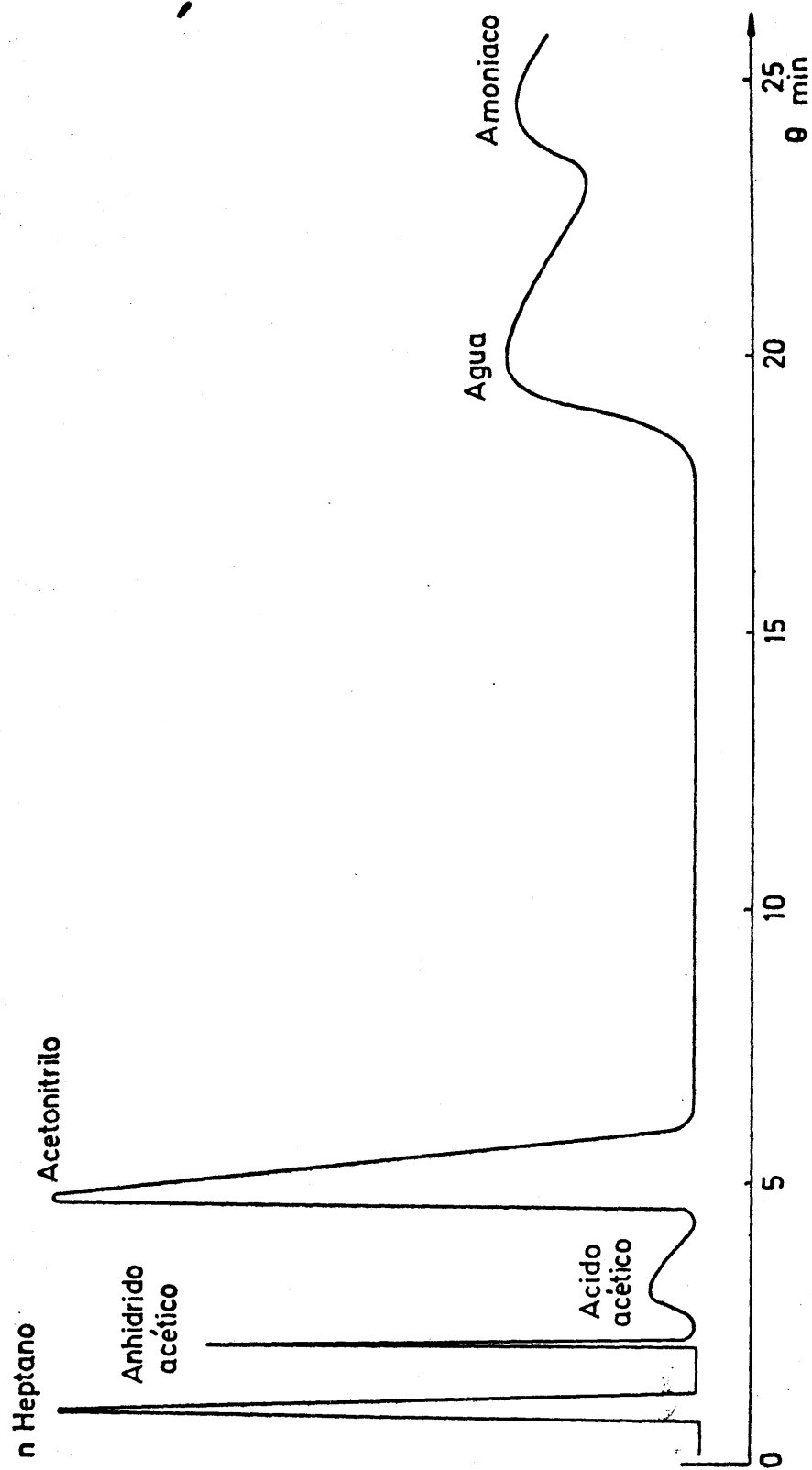


Figura 6.17
EXPERIMENTOS CROMATOGRAFICOS

tado, característico del ácido acético, indica que éste no se adsorbe prácticamente nada.

Sobre la acetamida no pueden deducirse consecuencias directas porque se transforma rápidamente en acetonitrilo, si bien, dada la semejanza con este último compuesto, no debe discrepar mucho en su comportamiento respecto a la adsorción.

6.2.2.3 Tratamiento cuantitativo de las reacciones entre gases catalizados por sólidos

Según la teoría de Langmuir-Hinselwood (39), una reacción catalítica gas-sólido transcurre a través de siete etapas consecutivas:

1. Transferencia de los gases reaccionantes hasta la superficie exterior del catalizador.
2. Difusión de los gases reaccionantes a través de los poros.
3. Adsorción química de uno o más reaccionantes sobre los centros activos del catalizador.
4. Reacción superficial.
5. Desorción de los productos.
6. Difusión de los productos a través de los poros.
7. Transferencia de los productos a través de la masa gaseosa.

Estas siete etapas transcurren en serie y, por tanto, deberán desarrollarse con la misma velocidad. Las etapas 1, 2, 6 y 7 son etapas físicas de transporte, mientras que las etapas 3, 4 y 5 suponen reacciones químicas, bien entre los reaccionantes o entre éstos y los productos con los centros activos del catalizador.

6.2.2.4 Etapas de transferencia de materia

Las etapas 1, 2, 6 y 7 implican el transporte a través de la masa gaseosa de reaccionantes o productos tanto por el mecanismo molecular como turbulento.

En las etapas 1 y 7 la densidad de flujo global de transferencia de un reaccionante o producto viene dada por la expresión

$$N_A = k_g \cdot a (p_{A_1} - p_{A_2}) \quad |6-10|$$

siendo

N_A densidad de flujo de transferencia, moles/(hr)(gr. de catalizador).

k_g coeficiente de transferencia de materia, moles/(hr)(atm)(cm²).

a área exterior del catalizador por unidad de masa cm²/gr.

p_{A_1} y p_{A_2} presiones parciales del componente A en los límites del sistema, atm. Por ejemplo, en la etapa 1, p_{A_1} sería la presión parcial de A en el seno del gas y p_{A_2} la presión en la superficie del catalizador.

Para comprobar si la etapa controlante pudiera ser la 1 o la 7 (transporte de reaccionantes o productos a través de la película laminar gaseosa -zona de máxima resistencia de esta fase-, que rodea a las partículas sólidas), se representaron en la Figura 6.18 los rendimientos obtenidos en la serie de experimentos D, tabulados en la Tabla 5.6, verificados con caudales globales, A_t , muy distintos, frente a esta última magnitud. De controlar las etapas 1 ó 7, al aumentar la velocidad de circulación del gas sobre la superficie del catalizador dis-

minuirá el espesor de la película indicada o lo que es lo mismo, su resistencia, aumentando por tanto la velocidad del proceso global.

La serie de experimentos se realizó a la temperatura máxima, 450°C , ya que como la difusividad másica varía con la potencia $3/2$ de la temperatura, en tanto que la constante de velocidad de reacción varía exponencialmente, dicha temperatura será la óptima para comprobar la influencia de dichas etapas, máxime si se tiene en cuenta el aumento de viscosidad de los gases con la temperatura.

Puede comprobarse que los rendimientos obtenidos se mantienen constantes dentro de los límites del error experimental para todo el intervalo de caudales manejados, lo que demuestra que el transporte de reaccionantes o productos a través de la masa gaseosa no controla la velocidad del proceso global como cabía esperar por la gran turbulencia que reina en un lecho fluidizado.

En consecuencia, puede afirmarse que al transcurrir las etapas de transporte 1 y 7 con suficiente rapidez durante el proceso, pueden tratarse como etapas de equilibrio, es decir, que las presiones parciales de los distintos componentes sobre la superficie interfacial coinciden prácticamente con sus valores en el seno de la masa gaseosa.

El intervalo de tamaños de partícula utilizado - 80-140 mallas por pulgada, (80-140 micras), permite descartar "a priori" la posibilidad de que controle el proceso la difusión de reaccionantes o productos a través de los poros, etapas 2 y 6 debido, tanto a la menor longitud de los poros, como a la disminución de la razón superficie de poros/superficie externa con relación a partículas de tamaño mucho más considerable.

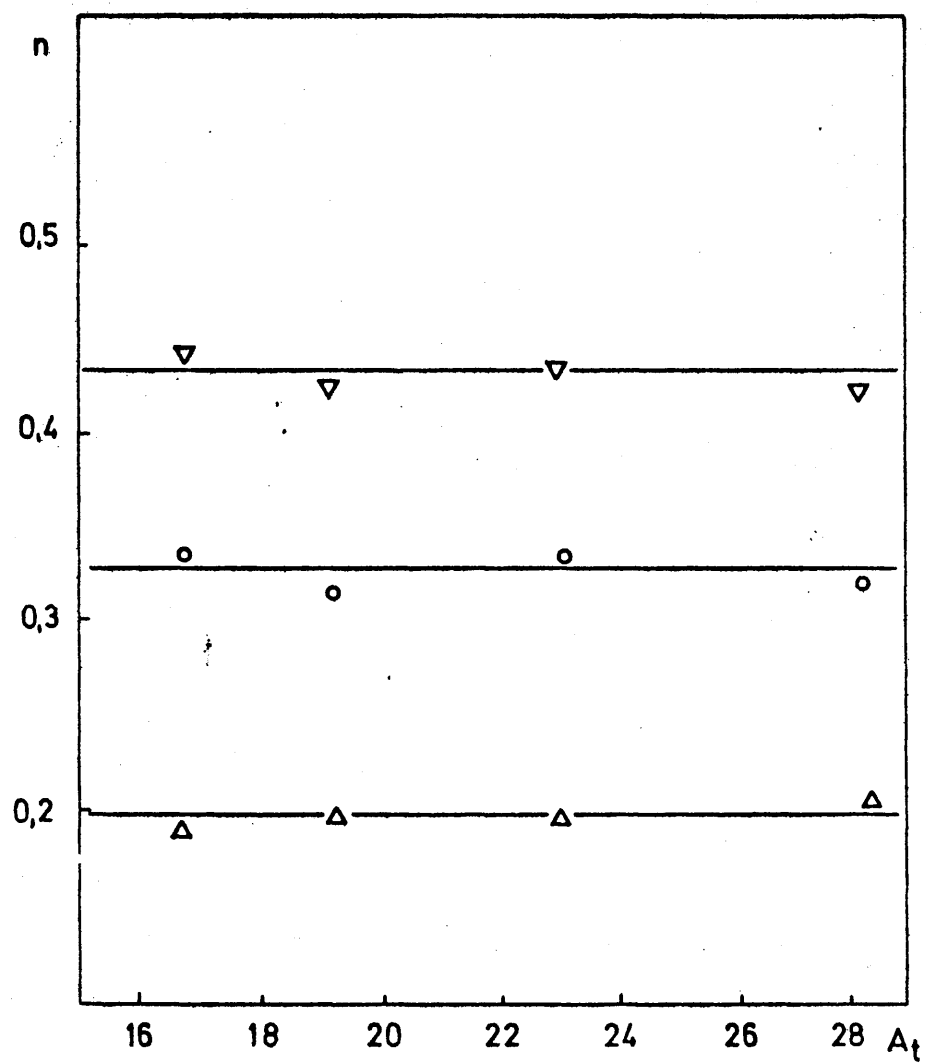


Figura 6,18
INFLUENCIA DE LA TRANSFERENCIA DE MATERIA
o acetonitrilo Δ acetamida ∇ ácido acético

6.2.2.5 Tratamiento de las etapas químicas

Como se ha indicado en el apartado anterior las etapas físicas son rápidas y por tanto puede tratarse como etapas de equilibrio; por ello la velocidad global del proceso vendrá regida por la de una o varias de las tres etapas químicas (5,6 y 7). Para deducir las ecuaciones de velocidad correspondientes a la hipótesis de que alguna de las tres etapas indicadas controle el proceso por su lentitud mucho mayor, se supondrán en principio las siguientes premisas:

1. La resistencia opuesta por la fase gaseosa a la transferencia de reaccionantes o productos es tan pequeña que la presión parcial en la interfase sólido gas es prácticamente igual a la que reina en el seno de la masa gaseosa.
2. De las tres etapas químicas una transcurre con velocidad mucho menor que las dos restantes y controla la velocidad global del proceso.
3. Las dos etapas restantes se tratarán como etapas de equilibrio.
4. Las constantes de velocidad y las constantes de adsorción no dependen de la presión.
5. Los centros activos y los compuestos adsorbidos reaccionan siguiendo la ley de acción de las masas.
6. La concentración total de centros activos, L , se mantiene constante.
7. Todos los compuestos gaseosos se comportan idealmente, como demuestran los coeficientes de compresibilidad cal-

culados, que se resumen en la Tabla 9.7 del Apéndice 9.4.

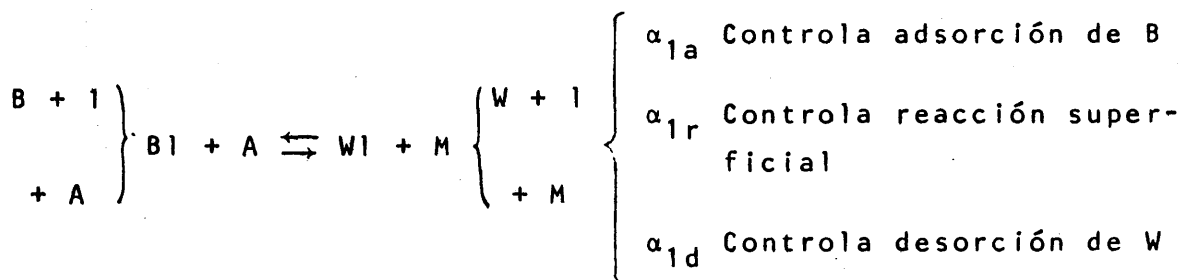
Para el sistema de reacciones propuesto caben diversos mecanismos, según cuales sean los compuestos adsorbidos; asimismo, la reacción puede transcurrir sobre un centro activo o sobre dos (uno o dos compuestos adsorbidos).

A la vista de los experimentos cromatográficos de adsorción realizados, las posibilidades más razonables son:

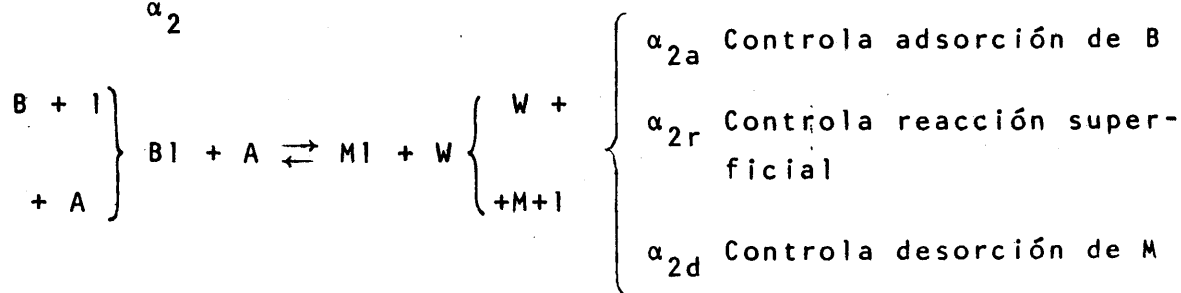
Reacción 1.

- Reacción homogénea. No se considera (experimento H-1, tabla 6-1).
- α . Sobre un centro activo.

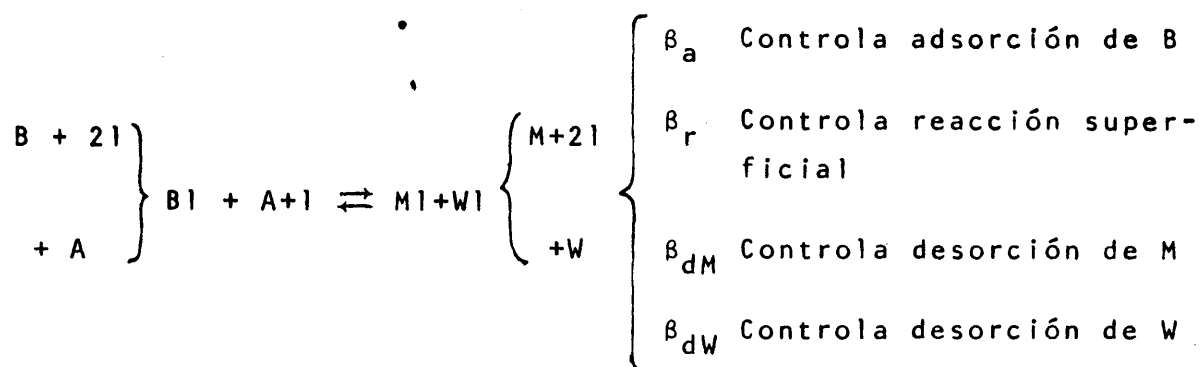
α_1



α_2



- β . Sobre dos centros activos.



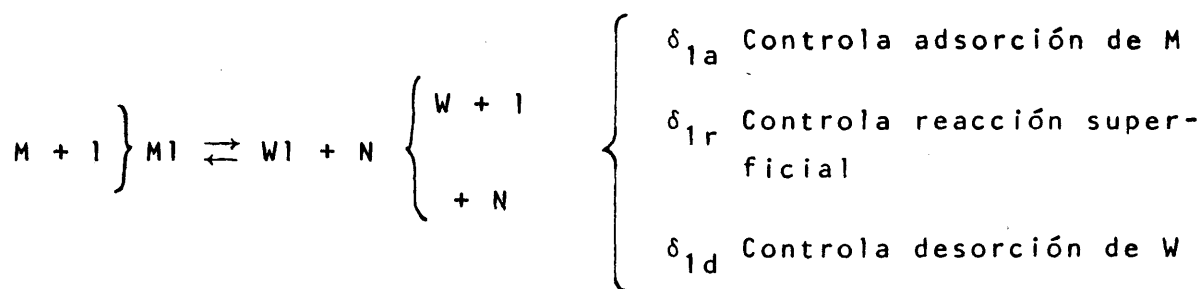
Reacción 2.

- γ . Reacción homogénea.

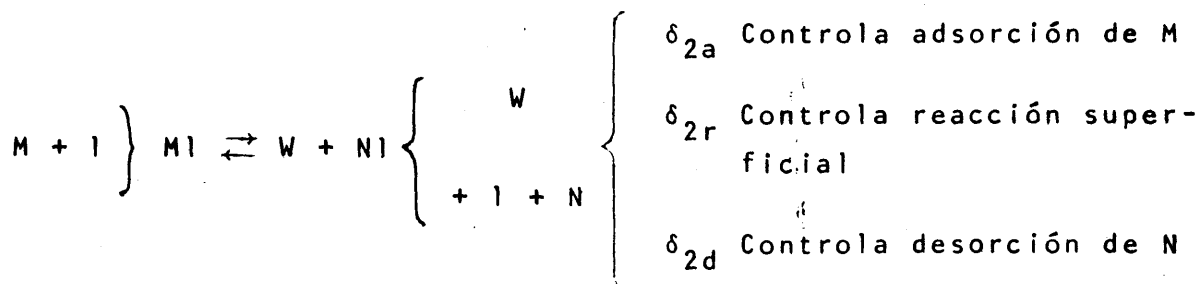


- δ . Sobre un centro activo.

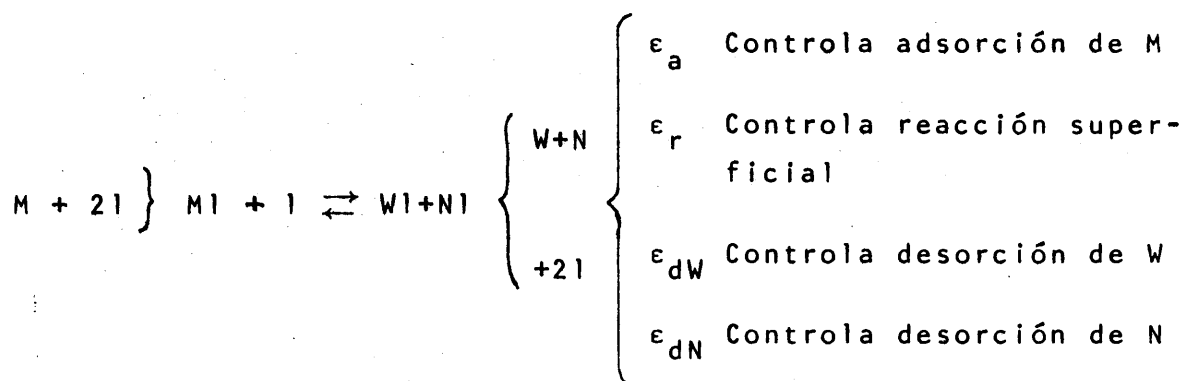
δ_1



δ_2



- e. Sobre dos centros activos.



Para la deducción de las ecuaciones de velocidad correspondientes a cada hipótesis se ha seguido el método habitual (40) indicado en el Apéndice 9.5.1, donde se deducen las tres ecuaciones correspondientes al mecanismo α_1 ($\alpha_{1a}, \alpha_{1r}, \alpha_{1d}$)

En las Tablas 9.8 y 9.9 se indican todas las ecuaciones deducidas para los distintos mecanismos de las reacciones 1, y 2, respectivamente.

A continuación se indica el procedimiento seguido para averiguar el mecanismo del proceso.

i) Reacción 1.

De los diez mecanismos posibles para la reacción 1, cuyas ecuaciones de velocidad se indican en la Tabla 9.9 sólo resultan ocho expresiones diferentes, debido a la coincidencia de dos de ellos.

Se comenzó por aplicar el método de las velocidades iniciales de reacción, fundado en que para valores de $M/A \rightarrow 0$ (momentos iniciales de la reacción) las presiones parciales de los productos, acetamida, agua y acetonitrilo, son práctica-

mente nulas con lo que las ecuaciones se simplifican sensiblemente; de la variación de la velocidad inicial de reacción con las fracciones molares o con la presión total resultan descartables una serie de mecanismos.

En nuestro caso, como todos los experimentos se realizaron a presión constante, no puede estudiarse la variación de las velocidades iniciales con esta magnitud, pero sí con las fracciones molares de los reaccionantes, que varían directamente con la relación molar.

En la Tabla 6.4 se indican los valores de la velocidad inicial de desaparición de ácido acético (para $M/A \rightarrow 0$), calculados a partir de la ecuación de la curva de distribución correspondiente (Apéndice 9.3.3)

TABLA 6.4

Velocidades iniciales de desaparición de ácido acético

T °C	R = 1,5	R = 2,5	R = 4,0
	$y_A = 0,4$	$y_A = 0,286$	$y_A = 0,2$
400	0,01839	0,01617	0,01252
420	0,02542	0,02487	0,01839
450	0,04099	0,04619	0,03629

Si la etapa controlante es la desorción de un producto, la velocidad inicial es independiente de la fracción molar (40). Como, según puede apreciarse en la tabla anterior, no se

da esta circunstancia, la reacción sólo podrá ser controlada por una etapa de adsorción o de reacción superficial, es decir, se descartan las ecuaciones números 3, 6, 9 y 10 de la Tabla 9.8, correspondientes a mecanismos controlados por la desorción (α_{1d} , α_{2d} , β_{dM} y β_{dW}).

En el Apéndice 9.5.2 se han transformado convenientemente las únicas cuatro ecuaciones de velocidad correspondientes a los seis mecanismos restantes. Dichas ecuaciones son:

$$\alpha_{1a} \quad r_o = k \cdot y_B \quad |6-11|$$

$$\alpha_{1r} \quad r_o = \frac{k \cdot y_A (1 - y_A)}{1 + b(1 - y_A)} \quad |6-12|$$

$$\alpha_{2a} \quad r_o = k \cdot y_B \quad |6-13|$$

$$\alpha_{2r} \quad r_o = \frac{k \cdot y_A (1 - y_A)}{1 + b(1 - y_A)} \quad |6-14|$$

$$\beta_a \quad r_o = k \cdot y_B \quad |6-15|$$

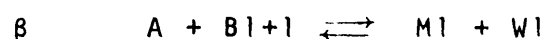
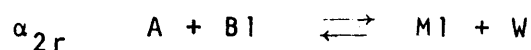
$$\beta_r \quad r_o = \frac{k \cdot y_A (1 - y_A)}{|1 + b(1 - y_A)|^2} \quad |6-16|$$

En las ecuaciones |6-11|, |6-13| y |6-15|, si se representase r_o frente a y_B , $(1 - y_A)$, se obtendrían rectas de pendiente positiva; como, según puede apreciarse en la Tabla 6.3, al aumentar y_B disminuye r_o la pendiente sería negativa pudiendo descartarse por tanto los mecanismos correspondientes a la adsorción de amoníaco controlante (α_{1a} , α_{2a} , β_a).

Si, para comprobar las tres ecuaciones de velocidad restantes, |6-12|, |6-14| y |6-16|, se representase r_o frente a y_A deberían obtenerse curvas con un máximo, anulándose además la ordenada, r_o , para valores de la abscisa, y_A , iguales a cero y uno.

En la Figura 6-19 se ha llevado a cabo la representación indicada para las tres temperaturas de experimentación; se observa que los puntos experimentales quedan alineados en curvas de la forma indicada, con pendiente decreciente en su rama ascendente, señal de que se alcanzaría un máximo en todas ellas caso de disponer de experimentos con valores más elevados de y_A . Por supuesto, es evidente que para $y_A = 1$, r_o sería cero por desaparecer uno de los reaccionantes ($y_B = 0$).

Así pues, quedan únicamente como mecanismos posibles para esta reacción, alguno de los tres siguientes, con la reacción superficial controlante:



Las ecuaciones de velocidad correspondientes a estos mecanismos,

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_{1r} \\ \alpha_{2r} \end{array} \right\} r = \frac{k (p_A p_B - \frac{p_W p_M}{K})}{[1 + b_B p_B + b_W p_W + b_M p_M + b_N p_N]} \quad |6-17|$$

$$\beta \quad r = \frac{k (p_A p_B - \frac{p_W p_M}{K})}{[1 + b_B p_B + b_W p_W + b_M p_M + b_N p_N]^2} \quad |6-18|$$

son demasiado complejas para su comprobación directa.

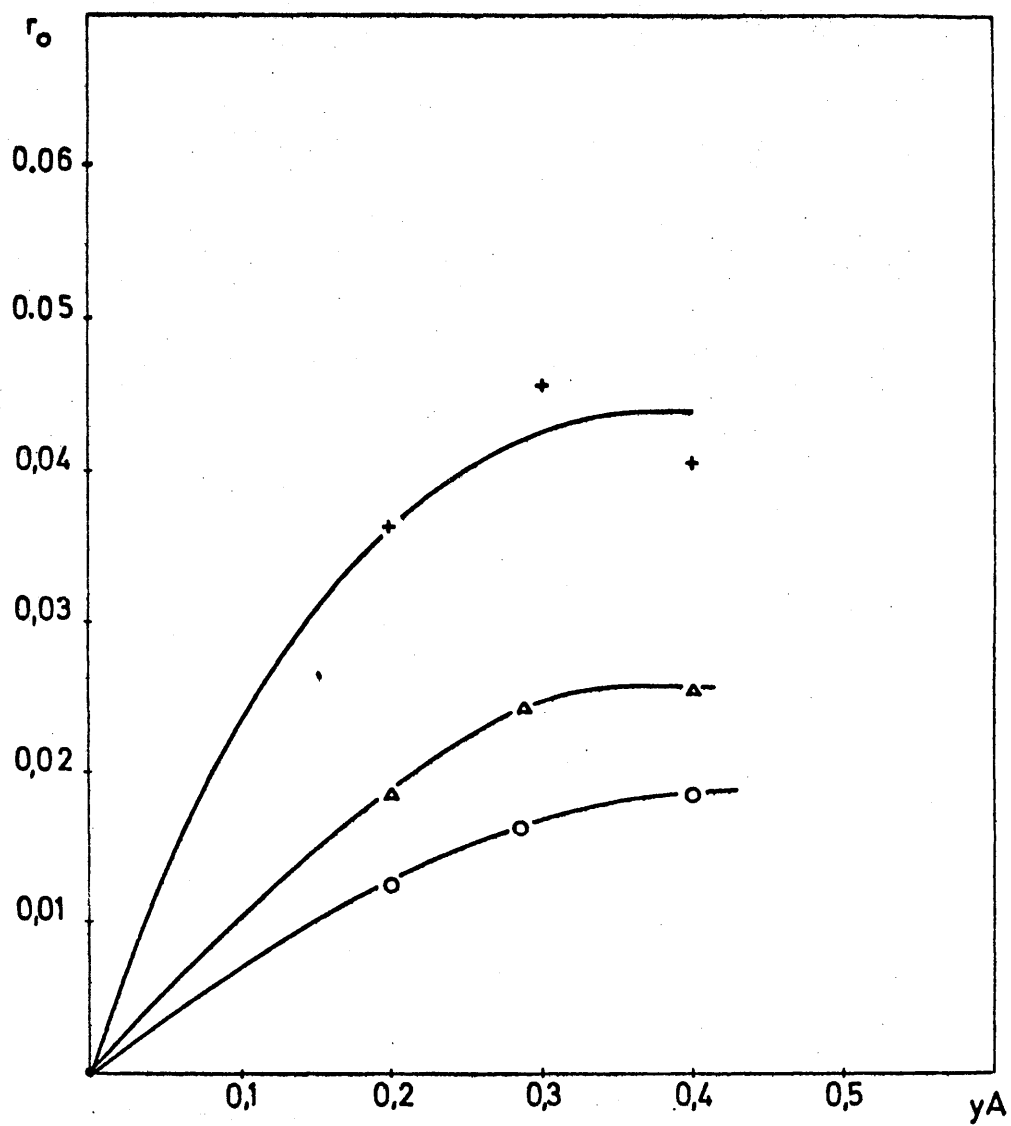


Figura 6.19
VELOCIDADES INICIALES DE REACCION
o 400°C Δ 420°C + 450°C

A fin de posibilitar su estudio y ver si alguna representa los datos experimentales se hacen a continuación una serie de consideraciones lógicas que permitirán su simplificación.

Como de los dos reaccionantes, ácido acético y amoníaco, solamente se adsorbe este último, y según se ha indicado (Apartado 6.2.2.2), sobre un centro protónico, α , teniendo en cuenta los experimentos cromatográficos, resulta lógico pensar que, siendo escasa la adsorción de acetamida y acetonitrilo y, predominantemente sobre centros β , los términos correspondientes a estos compuestos, $b_M p_M$ y $b_N p_N$, sean muy inferiores a $b_B p_B$ y $b_W p_W$ y puedan despreciarse frente a éstos. Así pues, las ecuaciones [6-17] y [6-18] pueden simplificarse a:

$$r = \frac{k \left[p_A p_B - \frac{p_M p_W}{K} \right]}{1 + b_B p_B + b_W p_W} \quad [6-19]$$

y

$$r = \frac{k \left[p_A p_B - \frac{p_M p_W}{K} \right]}{[1 + b_B p_B + b_W p_W]^2} \quad [6-20]$$

respectivamente.

De estas dos ecuaciones, únicamente se puede aplicar a la primera el método general de mínimos cuadrados para comprobar su ajuste a los datos experimentales pues la forma compleja de la segunda hace difícil su derivación inmediata; aplicando este método a la ecuación [6-19] no se obtuvo resultado satisfactorio, lo que no es de extrañar debido al gran error que se comete al no poder dejar explícito el término que contiene la velocidad de reacción. Como por otra parte el método más general de aplicar las ecuaciones a distintos puntos de las curvas de distribución e intentar la resolución del sis-

tema que se obtiene era impracticable, se prefirió comprobarlas, procurando expresarlas de forma fácilmente representable gráficamente.

Ecuaciones de este tipo pueden conseguirse considerando:

1. Reacción reversible (dos constantes en el numerador de la ecuación de velocidad) y un término del denominador mayor que los otros dos.
2. Reacción irreversible con dos términos del denominador del mismo orden de magnitud y mucho mayores que el restante.
3. Reacción irreversible con un término del denominador mucho mayor que los otros dos.

En cada caso, una vez simplificadas las ecuaciones se transponen términos hasta darle forma de una recta. En la Tabla 9.10 del Apéndice se han resumido todas las combinaciones posibles con las ecuaciones |6-19| y |6-20|, en las que se indica la simplificación considerada, los valores de ordenadas y abscisas, el resultado teórico y el resultado real.

Calculados los valores de ordenadas y abscisas al presentarlos gráficamente, sólo se obtuvieron resultados satisfactorios con la posibilidad número 2 de la Tabla, que corresponde a los mecanismos α_{1r} o α_{2r} , suponiendo reacción reversible con el término $b_B p_B$ mucho mayor que los dos restantes $(1 + b_W p_W)$.

Con los datos disponibles no puede averiguarse con certeza si el mecanismo es α_{1r} o α_{2r} . Sin embargo, en la hipótesis de que la reacción transcurre sobre un centro activo

de tipo α , parece más lógico pensar que el producto que va a quedar adsorbido es el agua y no la acetamida, es decir, que se sigue el mecanismo $\alpha_1 r$.

Puesto que este es el mecanismo que se ajusta a los datos experimentales, a continuación se detallan las transformaciones realizadas a partir de la ecuación [6-19]; suponiendo que $b_B p_B$ es mayor que $1 + b_W p_W$, queda:

$$r = \frac{k \left[p_A p_B - \frac{p_M p_W}{K} \right]}{b_B p_B}$$

y transponiendo términos:

$$\frac{r p_B}{p_M p_W} = \frac{k}{b_B} \frac{p_A p_B}{p_M p_W} - \frac{k}{b_B K}$$

ecuación de una recta; teniendo en cuenta que la velocidad con que transcurre la primera reacción es igual a la velocidad neta de desaparición de ácido acético, al representar $-(r_{APB}/p_M p_W)$ frente a $(p_{APB}/p_M p_W)$ debe obtenerse una pendiente, (k/b_B) , positiva y una ordenada en el origen, $-\frac{k}{b_B K}$ negativa. En las Figuras 6-20, 6-21 y 6-22, se han representado los resultados experimentales para las tres temperaturas, 400, 420 y 450°C, respectivamente.

Los puntos experimentales se ajustaron por mínimos cuadrados, obteniéndose para la pendiente y la ordenada en el origen los valores:

<u>T °C</u>	<u>$k_1 = k/b_B$</u>	<u>$k_2 = k/b_B K$</u>
400	0,0488	0,040
420	0,0524	0,049
450	0,0677	0,0549

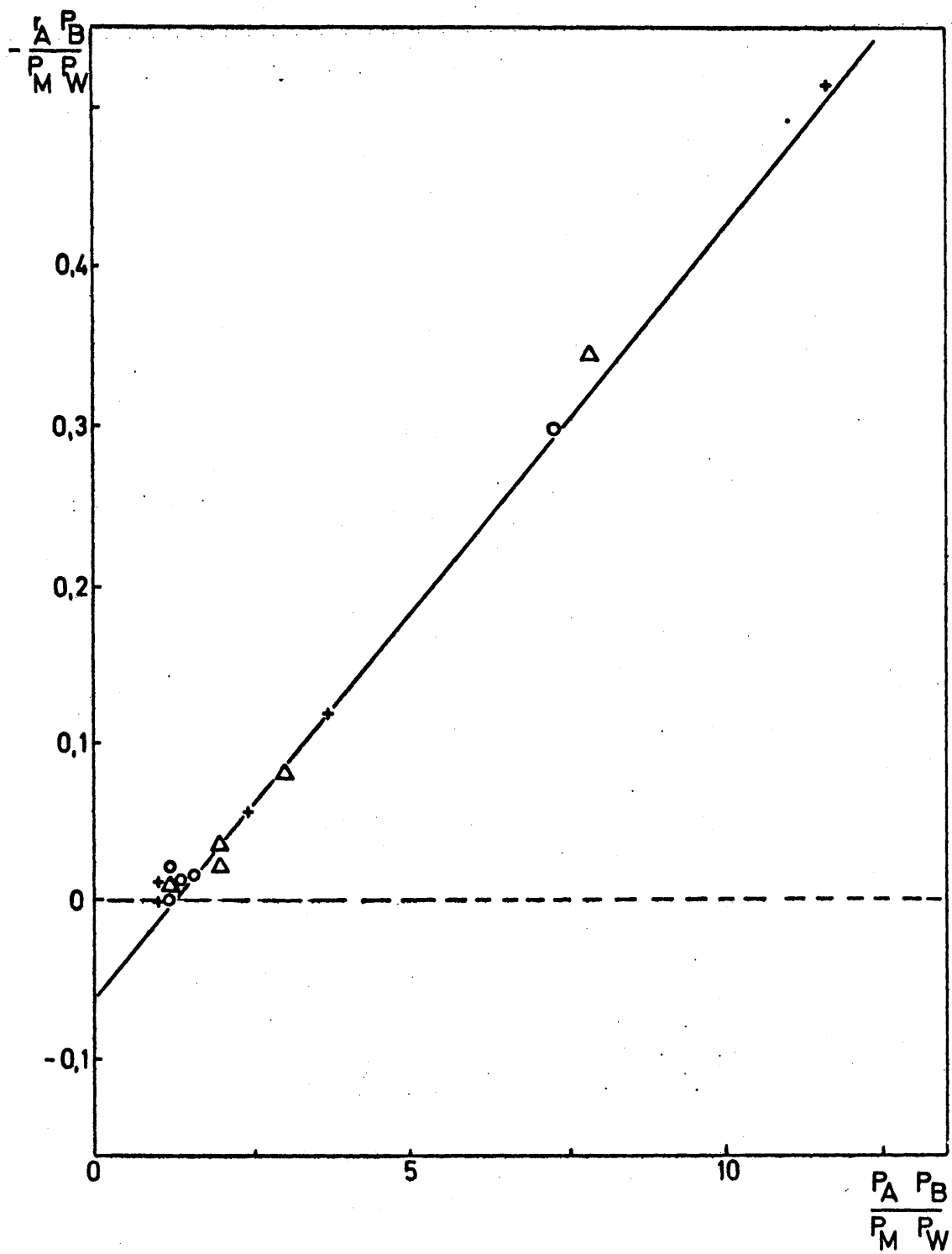


Figura 6.20
REACCION 1 - 400°C

○ $R_m = 1,5$ △ $R_m = 2,5$ + $R_m = 4,0$

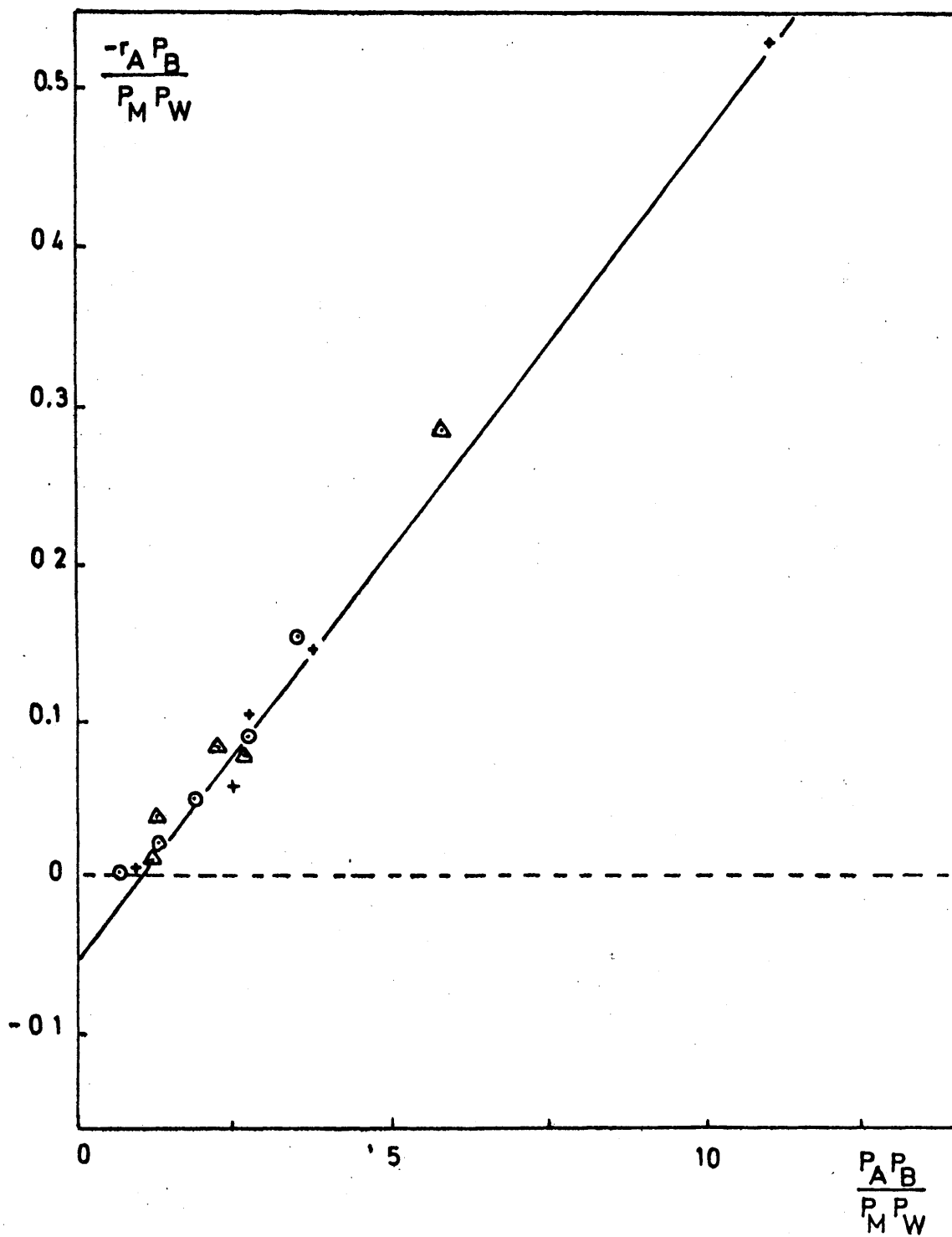


Figura 6.21
REACCION 1 - 420°C
○ $R_m = 1,5$ △ $R_m = 2,5$ + $R_m = 4,0$

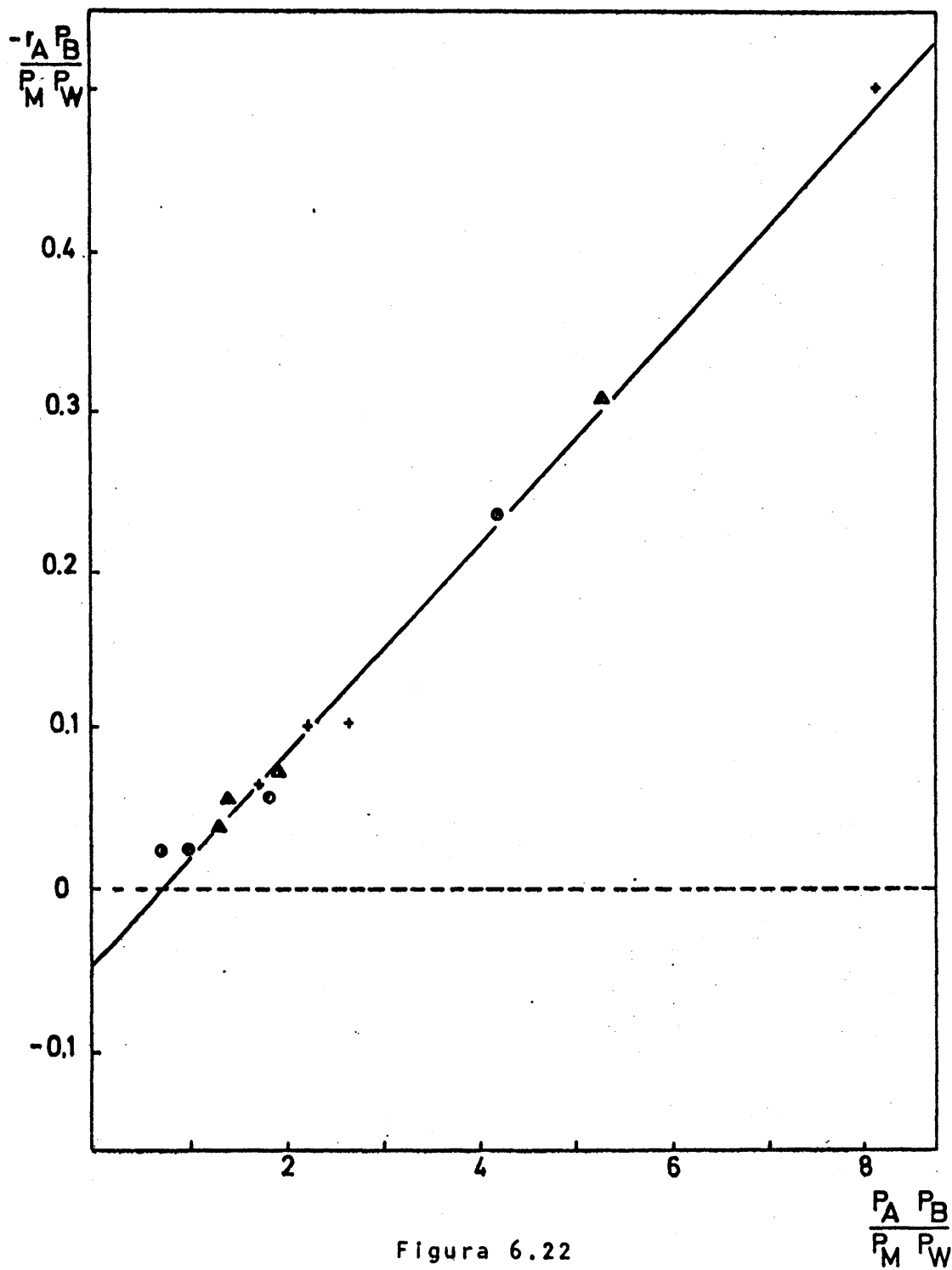


Figura 6.22
REACCION 1 - 450°C

$\circ R_m = 1,5$ $\triangle R_m = 2,5$ $+ R_m = 4,0$

Si se divide la pendiente, $k_1 = k/b_B$, por la ordenada en el origen, $k_2 = k/b_B K$, se obtienen los siguientes valores para la constante de equilibrio de la reacción global.

<u>T °C</u>	<u>K = k_1/k_2</u>	<u>K (termodinámica)</u>
400	1,22	1,06
420	1,06	1,06
450	1,22	1,06

Como pueden observarse, los valores obtenidos coinciden razonablemente con los valores calculados termodinámicamente en el Apéndice 9.4, que se han tabulado a la derecha de los anteriores. Esta coincidencia hace plausible la hipótesis sobre la reversibilidad de la reacción controlante.

Por otra parte, el mecanismo supuesto, concuerda con el comportamiento químico del amoniaco y del agua; en efecto, siendo el amoniaco una base más fuerte que el agua, debe adsorberse con mayor intensidad sobre un catalizador de naturaleza ácida tal como el silal. Unido esto a que las presiones parciales de amoniaco y agua son del mismo orden de magnitud y en muchos experimentos superiores para el amoniaco (especialmente a las dos temperaturas inferiores, 400 y 420°C, y las dos relaciones molares superiores, 2,5 y 4) y teniendo en cuenta que la adsorción es fuerte, lo que indica que b_B ha de ser necesariamente grande, resulta razonable suponer que el término $b_B p_B$ es mayor que los otros dos, 1 y $b_W p_W$.

ii) Reacción 2.

En la Tabla 9.9 se han indicado todas las ecuaciones posibles correspondientes a los distintos mecanismos de la reacción 2. En este caso, evidentemente, no se puede aplicar el método de las velocidades iniciales ya que para $M/A \rightarrow 0$ falta el único reaccionante, la acetamida. Por lo tanto, no puede eliminarse "a priori" ningún mecanismo por el método indicado. Sin embargo, pueden hacerse algunas consideraciones basadas en la naturaleza del reaccionante y de los dos productos que permitan simplificar las ecuaciones de velocidad de la Tabla 9.9.

De los tres compuestos que intervienen, acetamida y acetonitrilo tienen gran tendencia a actuar como bases de Lewis, cediendo pares electrónicos. Por esta razón, parece lógico que la reacción se realice sobre centros ácidos β , aceptores de pares electrónicos. Como ya se indicó en el Apartado 6.2.2.1, al tratar las posibles reacciones se ha demostrado que la reacción 2 se verifica en fase homogénea (experimento H-2, Tabla 6.2); sin embargo los rendimientos obtenidos en acetonitrilo en condiciones similares en presencia del catalizador son superiores, lo cual indica un efecto catalítico positivo. Por tanto, la ecuación 1 de la tabla indicada puede eliminarse.

Para que este efecto catalítico se produzca, es indispensable que la acetamida se adsorba sobre el catalizador. Por otra parte, hay que considerar, dados los experimentos cromatográficos (Apartado 6.2.2.2) que el acetonitrilo se adsorbe también, aunque su tiempo de retención pequeño indica que la adsorción no es muy intensa. Dada la naturaleza similar de estos dos compuestos, las conclusiones indicadas para el acetonitrilo pueden extenderse a la acetamida.

Como, de acuerdo con las hipótesis establecidas, al tratar la primera reacción se considera que amoniaco y agua se adsorben sobre centros α , al desarrollarse la segunda reacción sobre centros β , los términos de absorción de estos compuestos no influirán sobre las ecuaciones de velocidad de los distintos mecanismos.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, las ecuaciones restantes de la Tabla 9.9 se simplifican del siguiente modo:

$$(2) \quad \rightarrow \quad r = \frac{k \left[p_M - \frac{p_N p_W}{K} \right]}{1 + K_s p_N p_W} \quad |6-21|$$

$$(3) \quad \rightarrow \quad r = \frac{k \left[p_M - \frac{p_N p_W}{K} \right]}{1 + b_M p_M} \quad |6-22|$$

$$(4) \quad \rightarrow \quad r = \frac{k \left[\frac{p_M}{K p_N} - p_W \right]}{1 + b_N p_N + K_s (p_M / p_N)} \quad |6-23|$$

$$(5) \quad \rightarrow \quad r = \frac{k \left[p_M - \frac{p_N p_W}{K} \right]}{1 + b_N p_N + K_s p_N p_W} \quad |6-24|$$

$$(6) \quad \rightarrow \quad r = \frac{k \left[p_M - \frac{p_N p_W}{K} \right]}{1 + b_M p_M + b_N p_N} \quad |6-25|$$

$$(7) \rightarrow r = \frac{k \left[\frac{p_M}{K p_W} - p_N \right]}{1 + b_M p_M + K_s \cdot \frac{p_M}{p_W}} \quad |6-26|$$

$$(8) \rightarrow r = \frac{k \left[p_M - \frac{p_N p_W}{K} \right]}{1 + b_N p_N + K_s p_N p_W} \quad |6-27|$$

$$(9) \rightarrow r = \frac{k \left[p_M - \frac{p_N p_W}{K} \right]}{[1 + b_M p_M + b_N p_N]^2} \quad |6-28|$$

$$(10) \rightarrow r = \frac{k \left[\frac{p_M}{K p_N} - p_W \right]}{1 + b_N p_N + b_M p_M + K_s \frac{p_M}{p_N}} \quad |6-29|$$

$$(11) \rightarrow r = \frac{k \left[\frac{p_M}{K p_W} - p_N \right]}{1 + b_M p_M + K_s (p_M/p_W)} \quad |6-30|$$

Las diez ecuaciones precedentes son aún muy complejas. Tratadas por mínimos cuadrados en forma similar a la reacción 1 no se obtuvo resultado satisfactorio, por lo que se transformaron tratando de darles una forma fácilmente representable; esto puede conseguirse por cualquiera de las simplificaciones introducidas en la reacción 1, es decir, suponer reacción reversible o irreversible con un grupo del denominador mayor que los demás o suponer reacción irreversible con dos grupos del denominador del mismo orden y mayores que los restantes.

Por otra parte, teniendo en cuenta la variación de p_M , p_N y p_W para determinados valores de b_M , b_N y K_S , las ecuaciones |6-25|, |6-28| y |6-29|, podrían tener denominador constante en cuyo caso adoptarían forma lineal.

En la Tabla 9.11 se indican todas las posibilidades surgidas de la simplificación de denominador en las expresiones anteriores. No se ha considerado que el denominador pueda ser 1 ya que esto equivale a suponer que se trata de una reacción meramente homogénea, habiéndose indicado anteriormente que existe un efecto catalítico considerable.

La comprobación de las anteriores ecuaciones puede realizarse teniendo en cuenta que la velocidad neta de aparición de acetonitrilo viene dada precisamente por la velocidad con que transcurre la reacción 2.

En la misma Tabla se indica el resultado obtenido al representar la ecuación de cada hipotética recta, que en todos los casos fue negativo.

Por otra parte, si se representa r_N frente a p_M a las tres temperaturas, se obtienen rectas de pendiente positiva y ordenada en el origen cero (Figuras 6.23, 6.24 y 6.25). Esta ecuación puede proceder de alguno de los siguientes mecanismos:

- Reacción homogénea irreversible.
- Ecuaciones |6-25|, |6-28| y |6-29|, considerando el denominador constante.

La primera ya se ha descartado anteriormente.

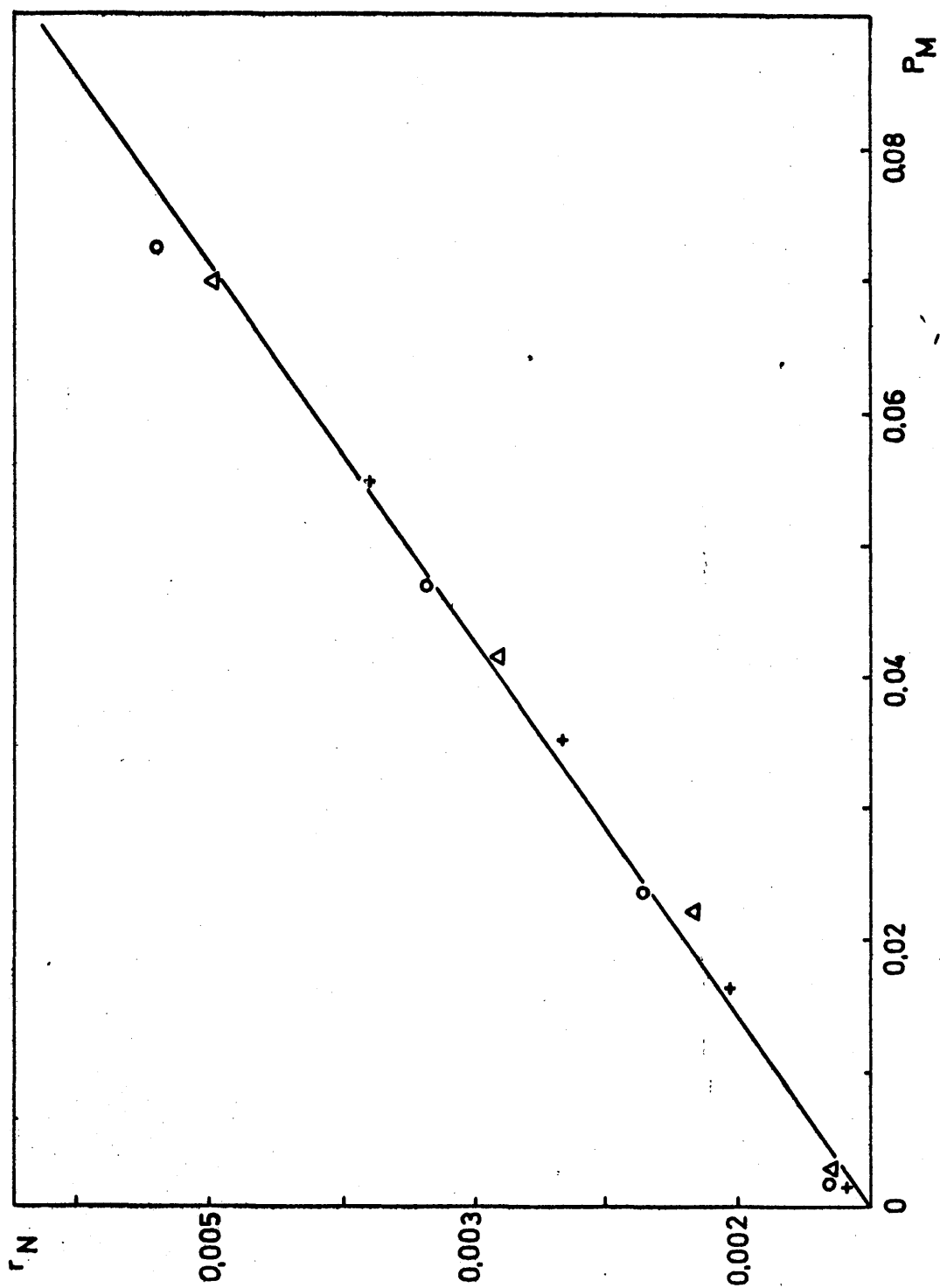


Figura 6.23

REACCION 2 - 400°C

o $R_m = 1,5$ Δ $R_m = 2,5$ + $R_m = 4,0$

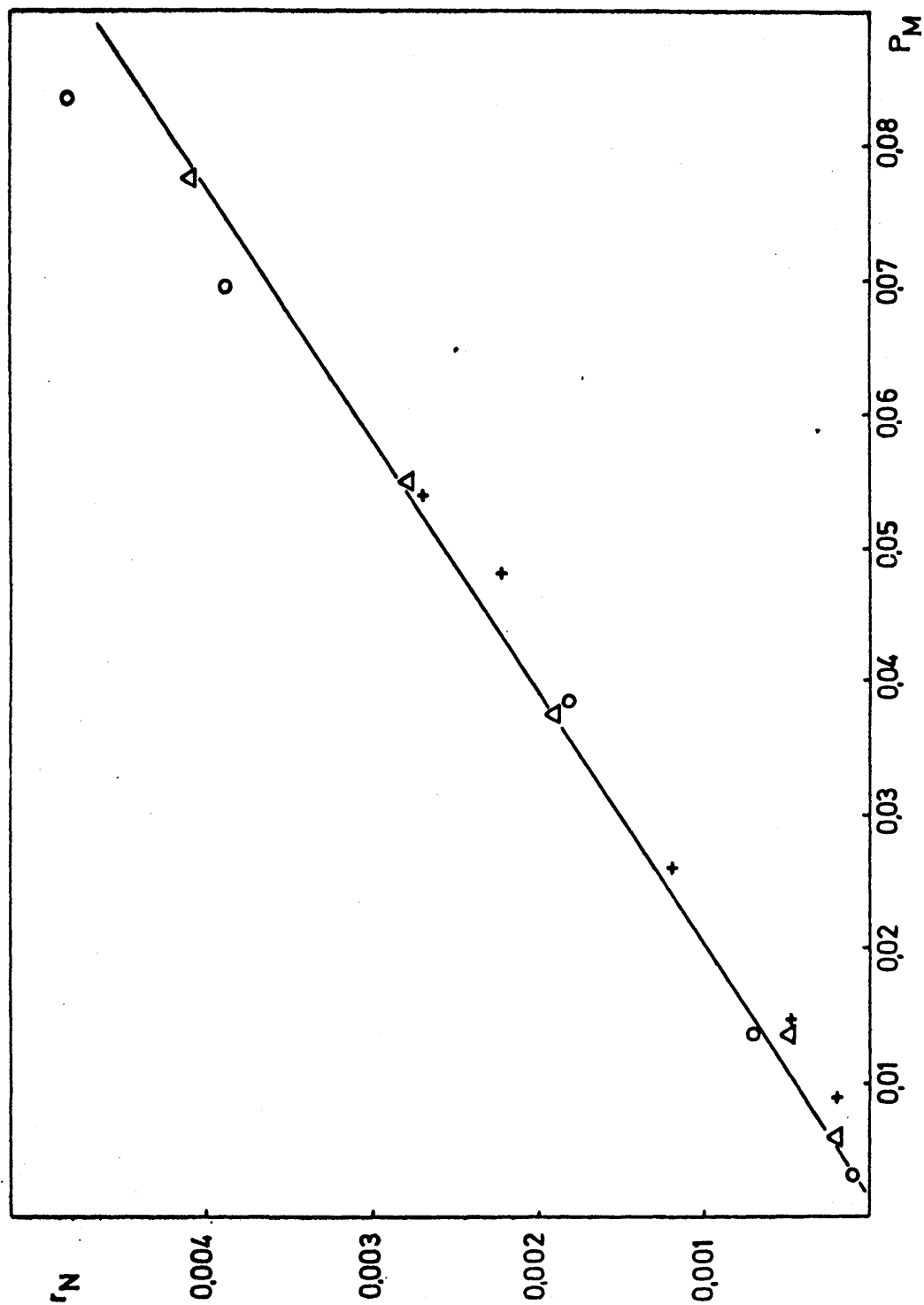


Figura 6.24

REACCION 2 - 420°C

○ $R_m = 1,5$ △ $R_m = 2,5$ + $R_m = 4,0$

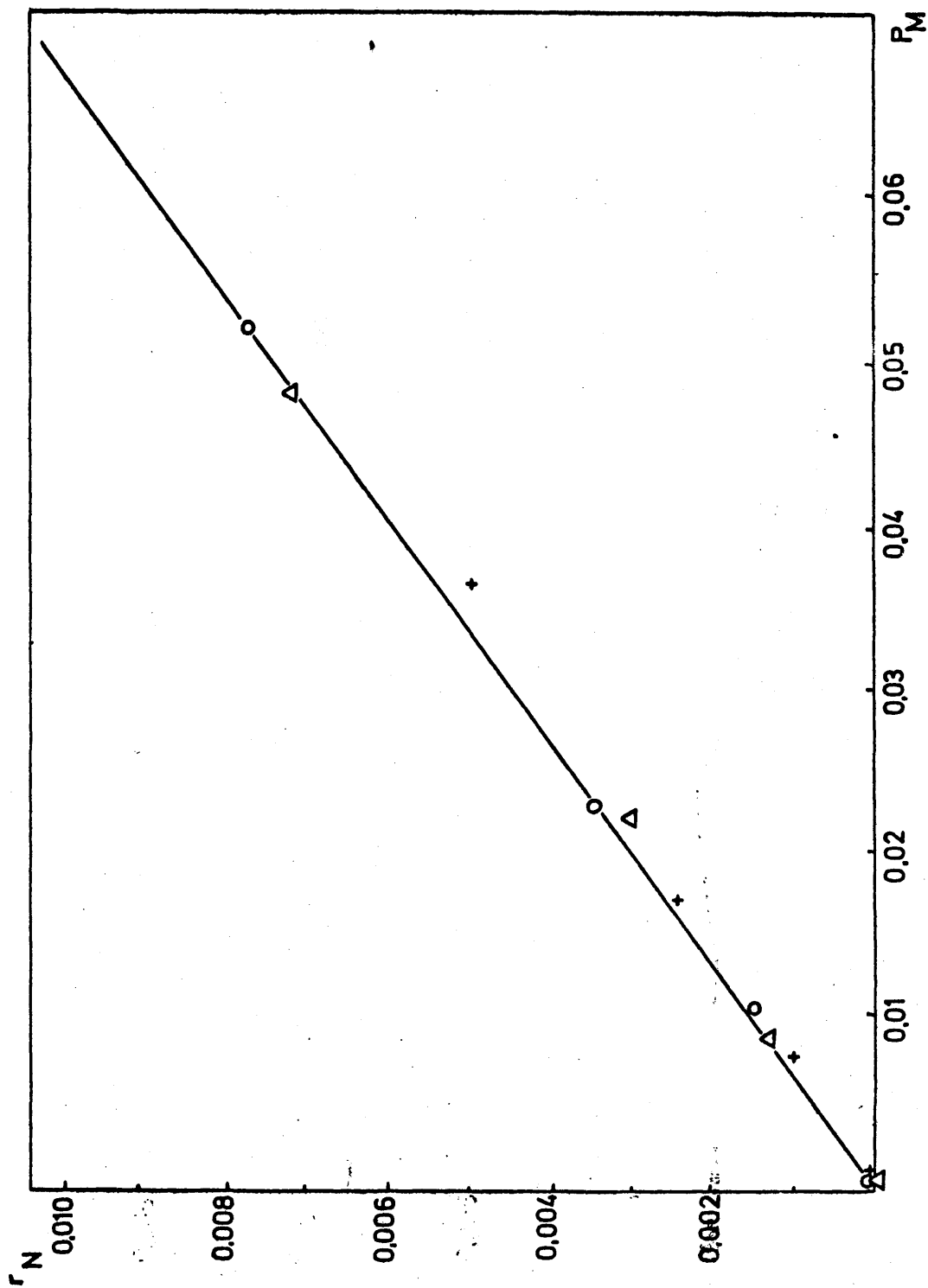


Figura 6.25

REACCION 2 - 450°C

○ $R_m = 1,5$ △ $R_m = 2,5$ + $R_m = 4,0$

Aunque no se dispone de datos acerca de las constantes de adsorción de acetonitrilo y de acetamida y de la reacción superficial puede hacerse una estimación de las constantes para comprobar que puede cumplirse la anterior suposición. Como ejemplo, en la Tabla 6-5 se indican los valores que toma la suma $b_N p_N + b_M p_M$ a 400°C suponiendo una relación $b_M/b_N = 3$ (es razonable que $b_M > b_N$ ya que la acetamida tiene un débil carácter básico frente al agua, en tanto que el acetonitrilo es neutro (35)).

De los tres posibles mecanismos, correspondientes a las anteriores ecuaciones:

- δ_{2r} sobre un centro activo β . Acetamida y acetonitrilo adsorbido; control de la reacción superficial.
- ϵ_r Sobre dos centros activos β . Control de la reacción superficial.
- ϵ_{dN} Sobre dos centros activos β . Control de la desorción de nitrilo.

Aunque no puede averiguarse cual es el que sigue la reacción, parece más lógico que sea δ_{2r} ya que en los otros dos el agua debería adsorberse sobre centros β lo que no concuerda con el esquema propuesto.

Los puntos experimentales de las gráficas 6-23, 6-24 y 6-25 se han ajustado por mínimos cuadrados obteniéndose para la constante k_3 los valores:

<u>T °C</u>	<u>k₃</u>
400	0,055
420	0,079
450	0,158

- 107 -

TABLA 6.5

Valores de la suma $b_N p_N + b_M p_M$ a 400°C

Experimento	$(b_N p_N + b_M p_M)/b_N$
111	0,2825
112	0,3105
113	0,2923
114	0,2545
115	0,2938
116	0,2939
211	0,2617
212	0,2677
213	0,2483
214	0,2126
215	0,2289
216	0,2244
311	0,1886
312	0,2078
313	0,1833
314	0,1775
315	0,1930
316	0,1739

iii) Variación de las constantes de velocidad con la temperatura

En la Figura 6.26 se han representado los valores de los logaritmos de k_1 , k_2 y k_3 frente a la inversa de la temperatura absoluta, indicados en la Tabla 6.5.

TABLA 6.6

Variación de las constantes de velocidad con la temperatura

$t^{\circ}\text{C}$	$1/T, (^{\circ}\text{K})^{-1}$	k_1	k_2	k_3
400	$1,486 \cdot 10^{-3}$	0,0488	0,040	0,055
420	$1,440 \cdot 10^{-3}$	0,0524	0,049	0,079
450	$1,380 \cdot 10^{-3}$	0,0677	0,0549	0,158

De acuerdo con la ley de Arrhenius se disponen en línea recta.

k_1 y k_2 no son constantes individuales de velocidad sino una combinación de b_g , K y k , que representan respectivamente la constante de adsorción de amoníaco, la constante termodinámica de equilibrio de la reacción global 1 y la constante de velocidad de la reacción superficial directa. Sin embargo, siguen una variación con la temperatura de tipo exponencial (y por tanto se ajustan a una recta en la representación de $\log k$ frente a $1/T$).

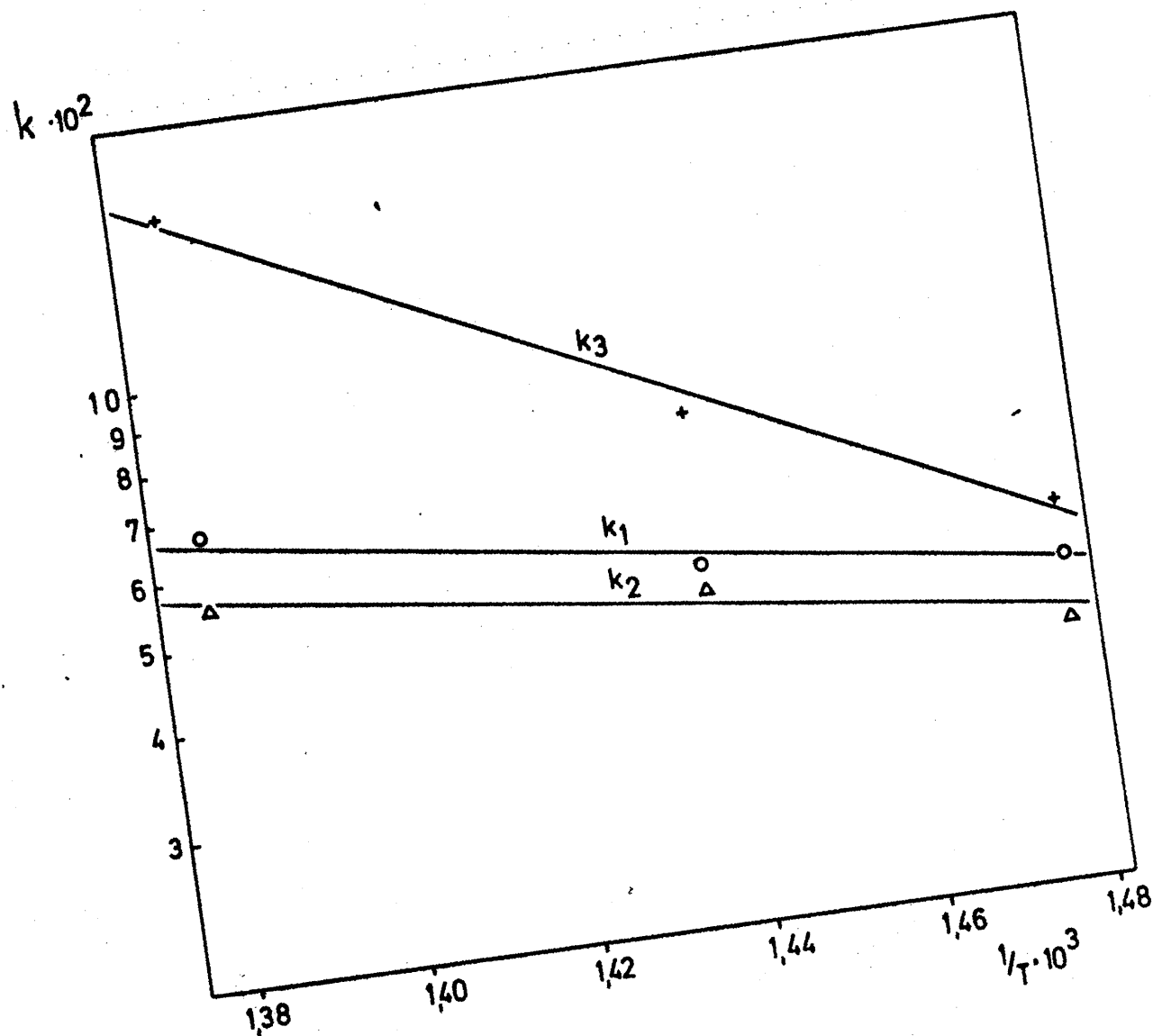


Figura 6.26
VARIACION DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD
CON LA TEMPERATURA

A partir de los tres puntos se han obtenido por mínimos cuadrados las ecuaciones correspondientes a cada recta que resultan ser:

$$k_1 = 7,00 e^{-\frac{3375}{T}}$$

$$k_2 = 5,395 e^{-\frac{3300}{T}}$$

$$k_3 = 3,24 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{10550}{T}}$$

iv) Integración de las ecuaciones de velocidad obtenidas.

Para comprobar la bondad y utilidad de las ecuaciones de velocidad deducidas se integran comparando los rendimientos teóricos obtenidos en la integración con los valores experimentales.

Por tratarse de dos reacciones consecutivas, las dos ecuaciones diferenciales obtenidas:

$$-r_A = k_1 \cdot p_A - k_2 \cdot \frac{p_M p_W}{p_B} \quad \dots \quad - \frac{dp_N}{d\left(\frac{M}{A}\right)} = k_1 p_A - k_2 \frac{p_M p_W}{p_B} \quad |6-33|$$

y

$$r_N = k_3 p_M \quad \dots \quad \frac{dp_N}{d\left(\frac{M}{A}\right)} = k_3 p_M \quad |6-34|$$

no son independientes y es preciso integrarlas simultáneamente.

Para la integración sólo se dispone de las condiciones iniciales:

$$M/A = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} n_N = 0 \\ n_N = 1 \end{array} \right.$$

Todos los rendimientos o presiones parciales de los restantes reaccionantes y productos, amoniaco, acetamida y agua deben expresarse en función de los valores de los rendimientos de ácido acético y acetonitrilo, lo que puede conseguirse utilizando las relaciones estequiométricas y la relación molar, condición de diseño. De esta forma, a partir de las ecuaciones |6-33| y |6-34| se obtiene tal como se indica en el Apéndice 9.5.3,

$$- \frac{dn_A}{d\left(\frac{M}{A}\right)} + \frac{dn_N}{d\left(\frac{M}{A}\right)} \cdot \frac{n_A}{(R_M + 1 + n_N)} = k_1 \cdot n_A - k_2 \cdot \frac{(1 - n_A)^2 - n_N^2}{R_M - 1 + n_A} \quad |6-35|$$

$$\frac{dn_N}{d\left(\frac{M}{A}\right)} \cdot \frac{R_M + 1}{R_M + 1 + n_N} = k_3 (1 - n_A - n_N) \quad |6-36|$$

Estas ecuaciones no pueden integrarse analíticamente. Por ello es preciso integrar aplicando un método de diferencias finitas; se parte del valor inicial $M/A = 0$ y se sustituyen las derivadas por incrementos finitos. Para un incremento de M/A , $\Delta(M/A)$, la variación en los rendimientos de ácido acético y acetonitrilo correspondientes son Δn_A y Δn_N . De esta forma, los valores de los rendimientos n'_A y n'_N al final del primer intervalo serán:

$$n'_A = n_A - \Delta n_A \quad |6-37|$$

$$n'_N = n_N + \Delta n_N \quad |6-38|$$

Dentro de cada intervalo se toma como valor medio para n_A y n_N , \bar{n}_A y \bar{n}_N :

$$\bar{n}_A = n_A - \frac{\Delta n_A}{2}$$

$$\bar{n}_N = n_N + \frac{\Delta n_N}{2}$$

Sustituyendo las derivadas por incrementos y los valores de n_A y n_N por sus valores medios en el intervalo, \bar{n}_A y \bar{n}_N , tal como se indica en el Apéndice 9.5.3, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 - \frac{\Delta n_A}{\Delta(\frac{M}{A})} + \frac{\Delta n_N}{\Delta(\frac{M}{A})} \frac{(\bar{n}_A - \frac{\Delta n_A}{2})}{(R_M + 1 + \bar{n}_N + \frac{\Delta n_N}{2})} &= k_1 (\bar{n}_A - \frac{\Delta n_A}{2}) - \\
 - k_2 \frac{(1 - \bar{n}_A + \frac{\Delta n_A}{2})^2 - (\bar{n}_N + \frac{\Delta n_N}{2})^2}{R_M - 1 + \bar{n}_A - \frac{\Delta n_A}{2}} & \quad |6-39|
 \end{aligned}$$

y

$$\frac{\Delta n_N}{\Delta(\frac{M}{A})} \cdot \frac{R_M + 1}{(R_M + 1 + \bar{n}_N + \frac{\Delta n_N}{2})} =$$

$$= k_3 (1 - \bar{n}_A + \frac{\Delta n_A}{2} - \bar{n}_N - \frac{\Delta n_N}{2}) \quad |6-40|$$

sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, Δn_A y Δn_N , ya que R_M , y los valores iniciales del incremento n_A y n_N son siempre conocidos..No obstante las ecuaciones son cúbicas en Δn_A y Δn_N y por tanto, no se resuelven directamente.

Para hallar la solución se pueden aplicar dos hipótesis simplificativas:

1. Despreciar los productos de tres incrementos con lo que se puede obtener ya con relativa facilidad una solución.
2. Suponer al derivar que n_N es constante, con lo que las ecuaciones resultan muy simplificadas. Inicialmente, se comete un error que como máximo puede cifrarse en 4% ya que la variación máxima de n_N para un intervalo de $M/A = 5$ es de 0,20. Por tanto, al tomar el valor medio en ese intervalo el error absoluto de n_N será de 0,10 unidades; como el valor más desfavorable para $R_M + 1$ es 2,5 ($R_M = 1,5$) el error relativo cometido será:

$$\epsilon_r = \frac{0,10}{2,5} \cdot 100 = 4\%$$

La primera solución condujo a valores concordantes con los resultados experimentales para $\Delta(M/A) = 0,86$. Pero para incrementos superiores e inferiores a éste, se obtienen resultados discrepantes. En efecto, para valores de $\Delta(M/A)$ mayores que 0,86 el error cometido al despreciar $\Delta(M/A)$ formando parte de los productos de tres incrementos será mas apreciable; para valores menores aún cuando el error en cada paso será menor, al tener que hacer muchos más pasos para llegar a un valor dado de M/A , la suma de errores también puede ser mayor.

Con la segunda hipótesis, al derivar las ecuaciones |6-33| y |6-34| con n_N constante se obtiene: (Apéndice 9.5.3).

$$-\frac{dn_A}{d\left(\frac{M}{A}\right)} = k_1 \cdot n_A - k_2 \frac{(1 - n_A)^2 - n_N^2}{R_M - 1 + n_A} \quad |6-41|$$

$$y \quad \frac{dn_N}{d\left(\frac{M}{A}\right)} = k_3 (1 - n_A - n_N) \quad |6-42|$$

Elaborando estas ecuaciones en forma de incrementos de modo similar, se puede despejar de la segunda el valor de Δn_N en función de Δn_A , que puede sustituirse en la ecuación |6-41|, dando una ecuación de segundo grado en Δn_A que proporciona el valor de este último.

Todos los pasos matemáticos se indican en el Apéndice 9.5.3, debido a su extensión.

Una vez conocidos los valores de Δn_A y Δn_N se calculan con las ecuaciones |6-37| y |6-38| los nuevos valores de n'_A y n'_N , iniciales del siguiente cálculo.

Todos los cálculos necesarios se han realizado con ayuda de un ordenador IBM 7090; el programa utilizado se tabula en el Apéndice 9.5.3, así como los resultados obtenidos.

Pese al error inicial cometido al suponer n_N constante, éstos coinciden razonablemente con los experimentales y, además, no dependen del valor dado al incremento de M/A .

En la Figura 6.27 se han representado los valores calculados, n_{cal} , frente a los experimentales, n_{exp} , para el acetónitrilo a todas las temperaturas y relaciones molares. Puede observarse que excepto dos, todos los puntos quedan dentro de una zona de error de $\pm 10\%$. Los dos puntos que no quedan en este intervalo corresponden a los experimentos 311 y 221, cuyos puntos representativos quedan muy alejados de las curvas de distribución correspondientes.

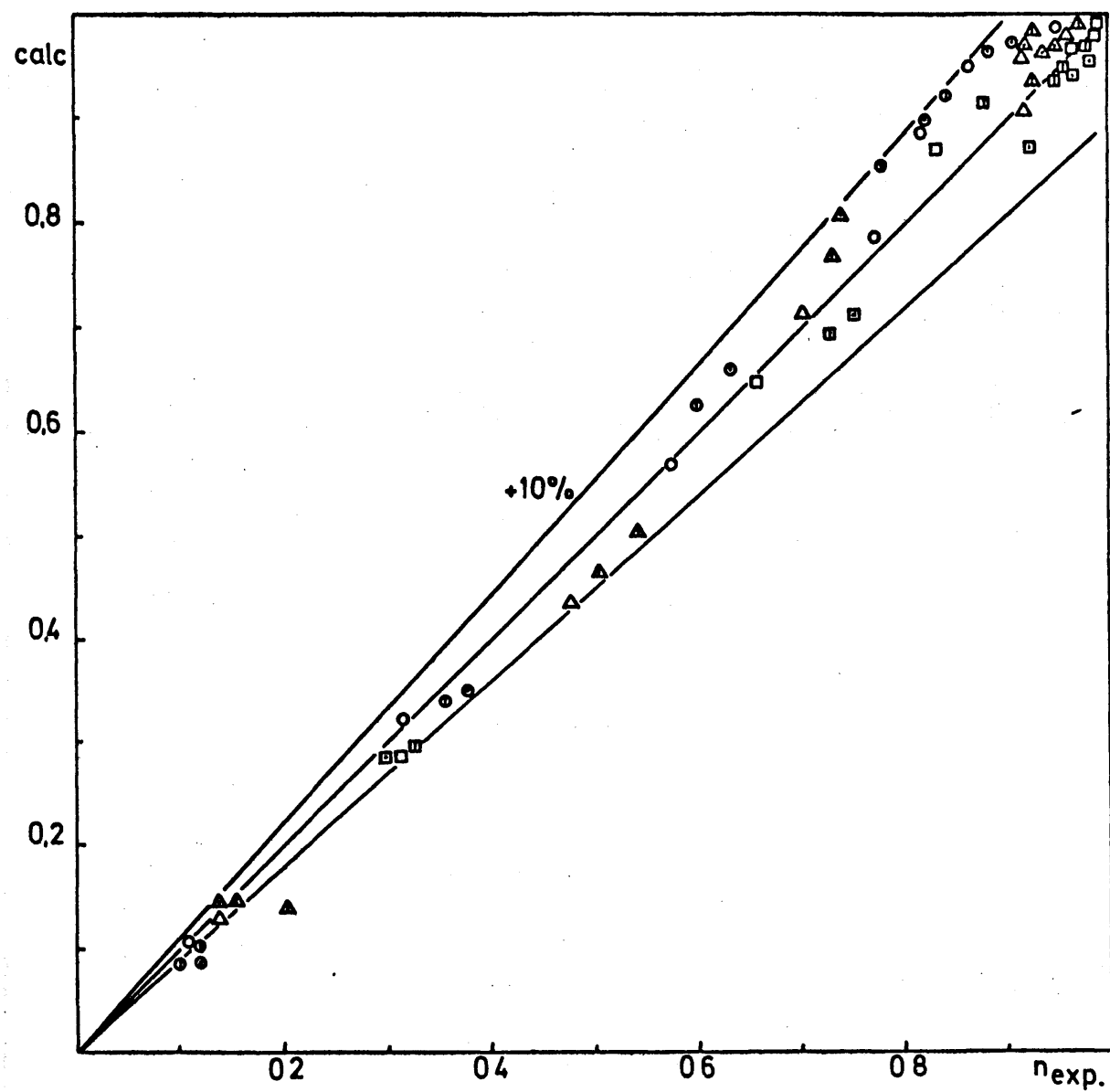


Figura 6.27

VALORES DEL RENDIMIENTO DE ACETONITRILLO CALCULADOS
FRENTE A LOS VALORES EXPERIMENTALES

○ 400°C-1,5	⊙ 400°C-2,5	⊗ 400°C-4,0
△ 420°C-1,5	△ 420°C-2,5	△ 420°C-4,0
□ 450°C-1,5	⊠ 450°C-2,5	⊠ 450°C-4,0

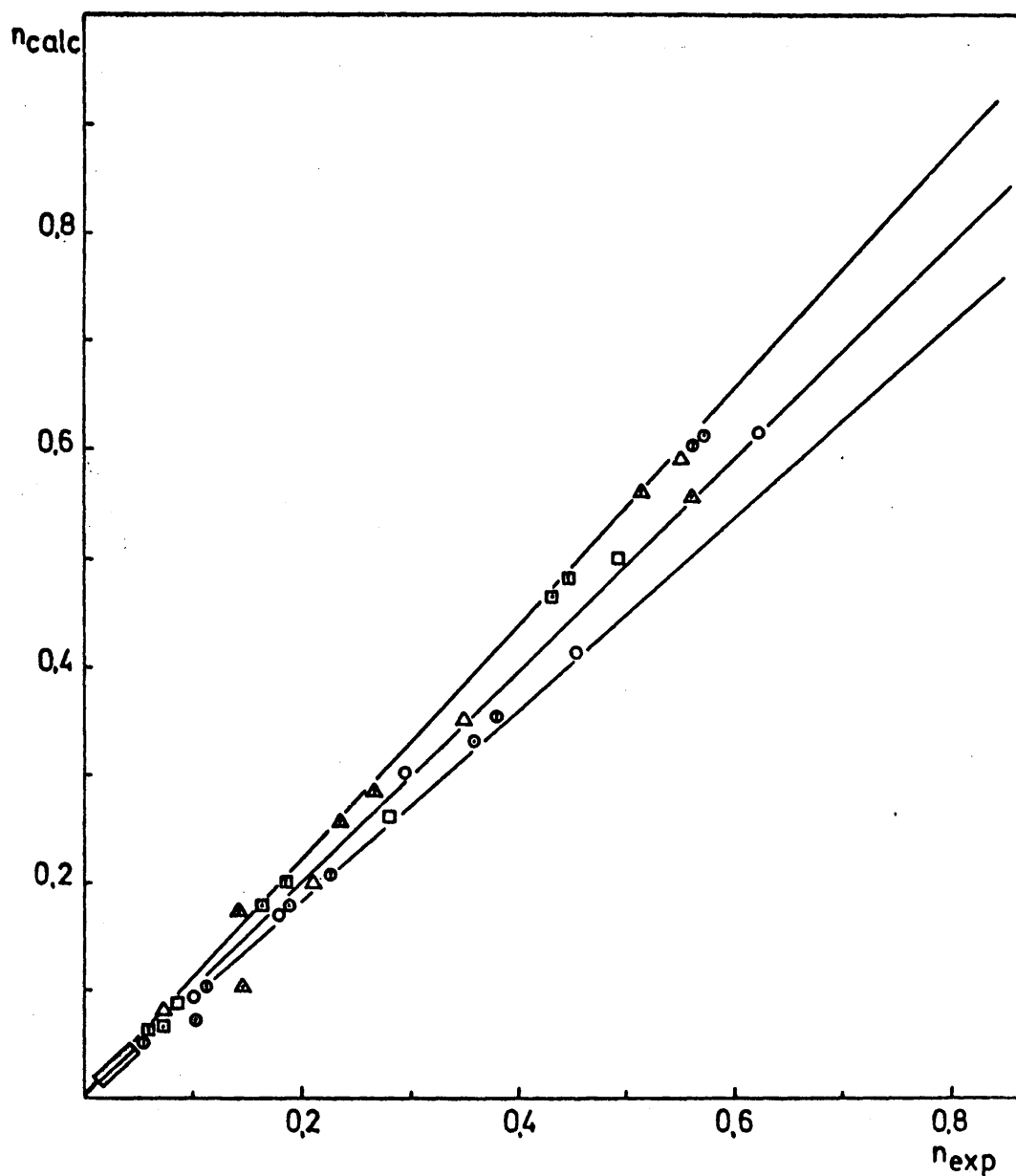


Figura 6.28

VALORES CALCULADOS DEL ACIDO ACETICO NO REACCIONADO
FRETE A LOS VALORES EXPERIMENTALES

\circ 400°C-1,5	ϕ 400°C-2,5	\circ 400°C-4,0
Δ 420°C-1,5	Δ 420°C-2,5	Δ 420°C-4,0
\square 450°C-1,5	\boxplus 450°C-2,5	\boxminus 450°C-4,0

Lo mismo sucede al representar los puntos correspondientes al ácido acético, Figura 6.28, en que quedan fuera, por la misma razón que en el acetonitrilo, los experimentos 314, 223 y 323.

v) Influencia del diámetro del reactor.

Indudablemente las condiciones fluidodinámicas de un reactor de lecho fluidizado dependen de las dimensiones de éste, variando para un mismo caudal de circulación con el diámetro y con la esbeltez del mismo (relación altura/diámetro).

Asimismo, cuando se aumenta la velocidad de paso del gas por el lecho por encima del caudal mínimo de fluidización, aparecen imperfecciones en el mismo, especialmente en forma de burbujas. Para interpretar el comportamiento del lecho se han propuesto modelos en los que éste se desdobra en dos regiones, una fase de burbujas y una fase emulsionada (homogénea) que se encuentra en las condiciones mínimas de fluidización (53).

En la Figura 6.29 se han representado los resultados de los experimentos M-1 a M-4 y G-1 a G-4, realizados en los reactores de 4,5 y 6 cm. respectivamente, junto a los rendimientos de los experimentos correspondientes en el reactor de 3 cm.

Como puede observarse, los rendimientos son ligeramente superiores a los del reactor de 3 cm. para M/A bajos, siendo más acentuada la diferencia en el reactor de 6 cm. que en el de 4,5 cm. Para M/A elevados los rendimientos pueden considerarse iguales.

Este hecho puede explicarse considerando que todos los experimentos se realizaron con el mismo valor del número

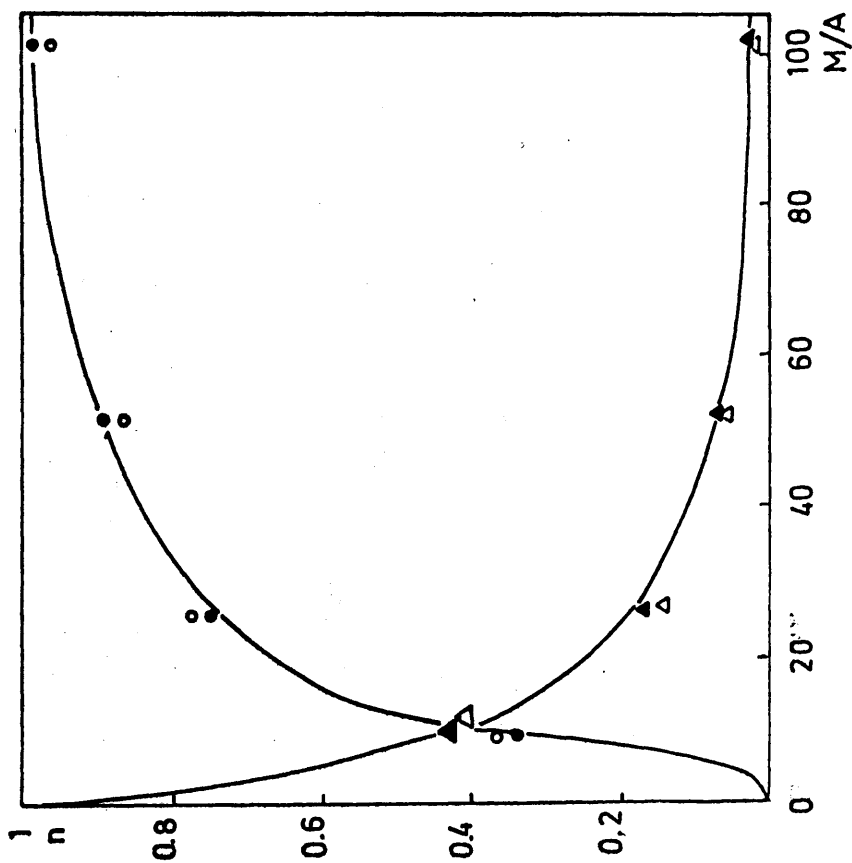
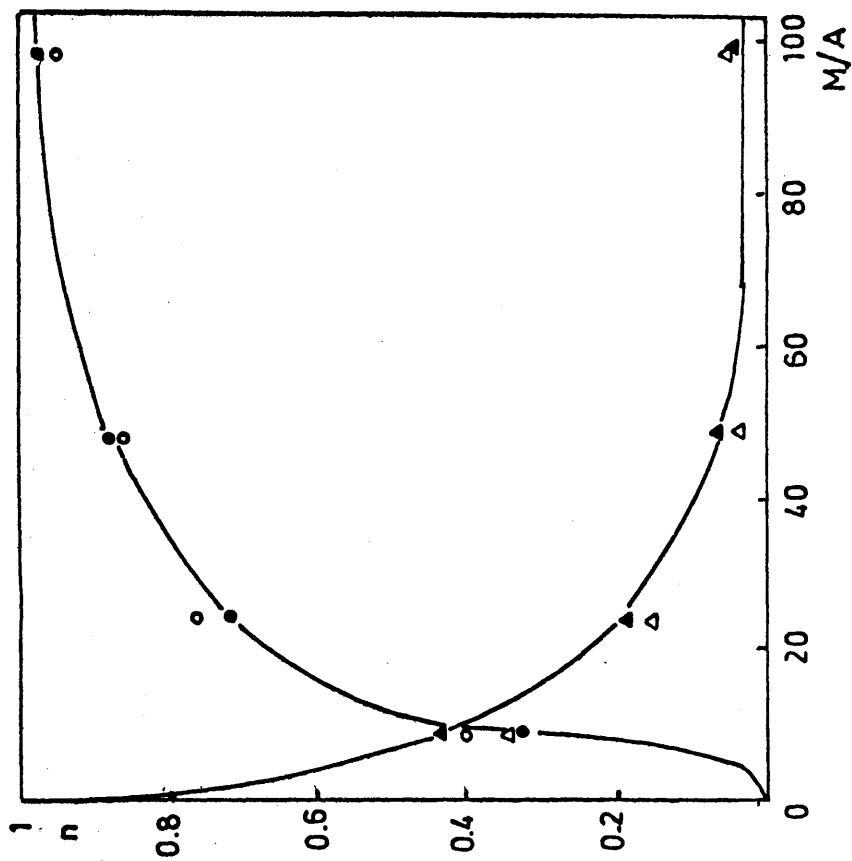


Figura 6.29

Serie G Reactor de 6 cm.
 acetonitrilo o ácido acético Δ

Serie M Reactor de 4,5 cm.
 acetonitrilo o ácido acético Δ

de Reynolds, lo que hizo que al aumentar el diámetro disminu-
ya la velocidad proporcionalmente. Por otra parte, según la
fórmula de Leva (ecuación 9.4 del Apéndice) el aumento de diá-
metro hace que aumente el caudal mínimo de fluidización.

Por ello, al pasar del reactor de 3 cm. al de 6 cm.
el comportamiento del lecho se aproxima al caudal mínimo de
fluidización ya que se conjugan los dos efectos, aumento de
diámetro y disminución de velocidad. Como consecuencia, la pro
porción de burbujas se hace menor y mejora el contacto sólido
gas, aumentando por ello el rendimiento.

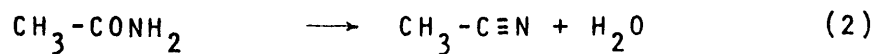
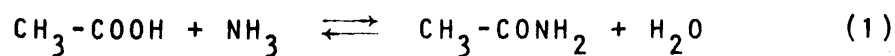
Dentro de cada serie, al aumentar la esbeltez es más
fácil la formación de burbujas y por ello se asemejan los ren-
dimientos al reactor de 3 cm.



7. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en la presente investigación, se deducen las siguientes conclusiones:

1. De los dos catalizadores ensayados, el silal presenta mejores cualidades que el fosfato de boro; en todo el intervalo de temperaturas ensayado posee una selectividad del 100% y da rendimientos de acetonitrilo superiores en general. Su actividad se mantiene constante durante mas de 60 horas.
2. Con el catalizador seleccionado se han conseguido rendimientos de acetonitrilo del 97-98%.
3. La velocidad global del proceso no es controlada por ninguna etapa de transferencia de materia.
4. Para este proceso se propone un sistema de dos reacciones consecutivas que pueden esquematizarse de la siguiente forma:



5. La primera reacción se considera reversible y su velocidad viene expresada por la ecuación

$$r_1' = k_1 \cdot p_A - k_2 \cdot \frac{p_M p_W}{p_B}$$

que representa también la velocidad neta de desaparición de ácido acético. Esta ecuación se obtiene suponiendo que controla la reacción superficial entre el amoníaco adsorbido sobre un centro activo α , y el ácido acético en fase vapor para dar agua adsorbida y acetamida que se une a un centro activo β .

6. La reacción 2 se considera irreversible y su velocidad de reacción viene dada por la expresión

$$r_2 = k_3 \cdot p_M$$

que coincide con la velocidad neta de aparición de acetónitrilo y corresponde a la reacción de la acetamida adsorbida sobre un centro activo α .

7. Se han deducido tres ecuaciones que indican la variación de las constantes k_1 , k_2 y k_3 de las dos ecuaciones citadas con la temperatura.
8. Se han integrado simultáneamente las ecuaciones de velocidad netas propuestas por un método de diferencias finitas a las tres temperaturas y relaciones molares ensayadas, calculándose el rendimiento teórico de acetónitrilo y el ácido acético no reaccionado. Comparados estos valores con los experimentales en las mismas condiciones, se obtuvo un resultado excelente, ya

que, excepto en dos experimentos, los rendimientos de acetonitrilo quedaron comprendidos dentro de una zona de error de $\pm 10\%$, lo que demuestra la bondad de las ecuaciones propuestas.

8. RECOMENDACIONES

Como consecuencia de este estudio se recomienda:

1. Estudiar el proceso en un lecho fijo de catalizador convenientemente diseñado para facilitar la interpretación cinética y poder comparar los resultados con los obtenidos en la presente investigación.
2. Completar el estudio de la influencia de las condiciones fluidodinámicas y geométricas del lecho sobre la fluidización y, como consecuencia, sobre la velocidad de reacción.
3. Realizar un estudio económico más preciso de los procesos de obtención de acetonitrilo por si resultase aconsejable de investigar otras vías que pudieran ser competitivas para la obtención del producto, dando su indudable interés.

9. APENDICES

9.1 APARATO: DETALLES Y ACCESORIOS

9.1.1 Detalles del aparato

En la Figura 9.1 se especifica la forma del reactor utilizado en el estudio cinético con sus dimensiones más importantes.

Los reactores de mayor diámetro sólo varían en esta magnitud, que es 45 y 60 mm. respectivamente, en lugar de 30 mm.

La Figura 9.2 representa el vaporizador de ácido acético con sus dimensiones. El tubo central va lleno de anillos raschig en sus 2/3 partes, colocándose en la parte superior de éste un trocito de porcelana porosa para facilitar la ebullición.

9.1.2 Válvulas

Las válvulas de regulación de caudal son de diseño especial de nuestro laboratorio. Su eje está formado por dos roscas de tal forma que al girar el eje su avance es la dife-

Esmerilado B-29

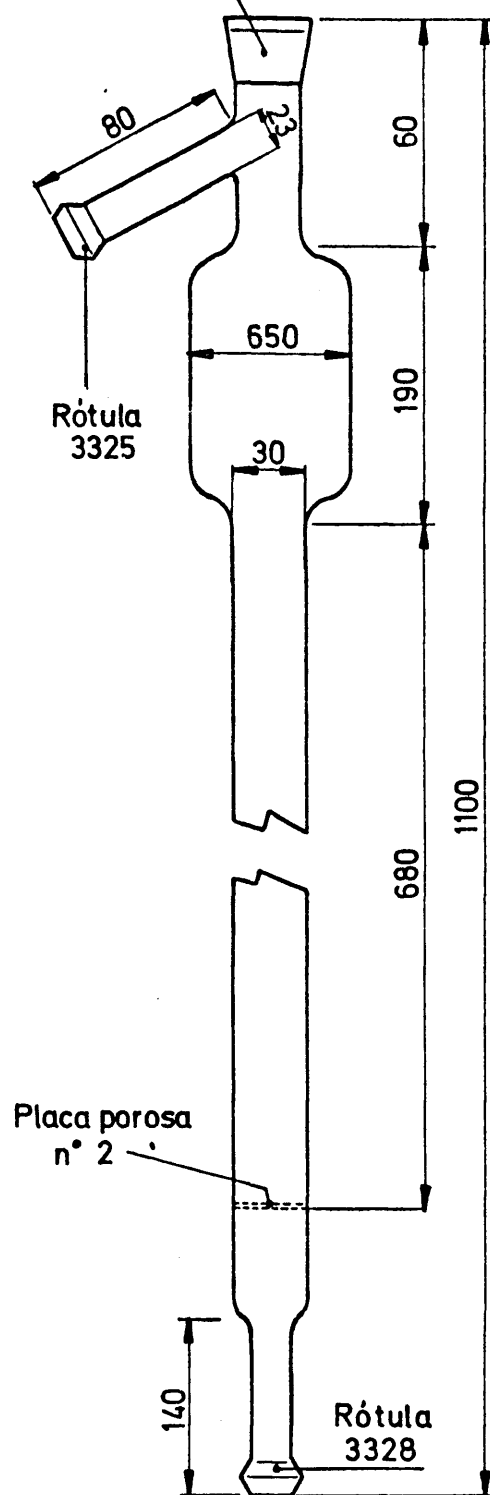


Figura 9.1
ESQUEMA DEL REACTOR

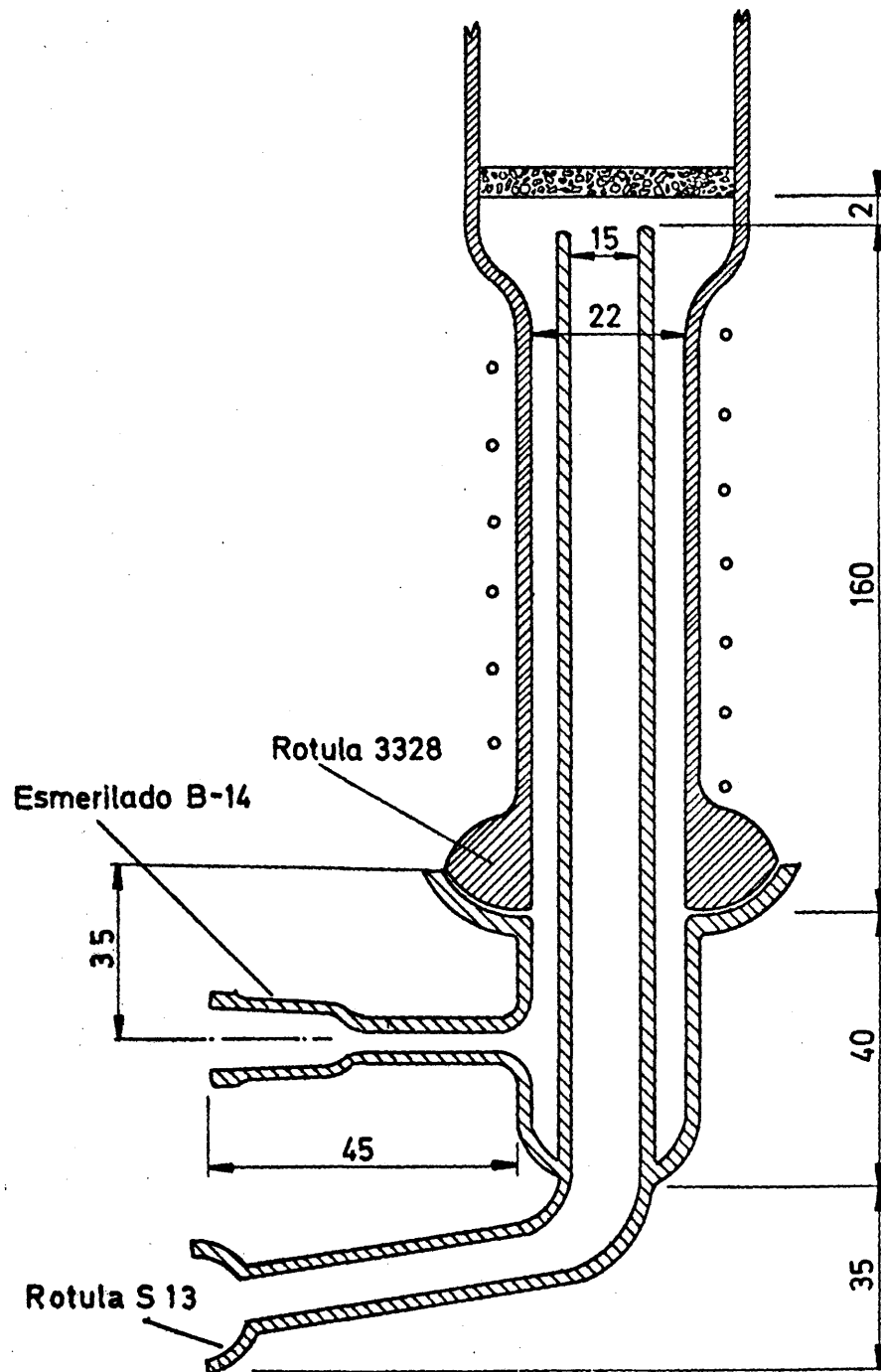


Figura 9.2
ESQUEMA DEL VAPORIZADOR DE ACIDO ACETICO

rencia de pasos de rosca, - 7/10 y 8/10 -, es decir, 1/10 de mm. De esta forma se regulan caudales muy pequeños con gran precisión.

9.1.3 Dispositivos de medida

9.1.3.1 Diafragma medidor de amoníaco

Para medir el caudal de amoníaco que se alimenta al reactor se utiliza un estrechamiento capilar de vidrio intercalado en la conducción. La pérdida de carga provocada por éste se mide en un manómetro diferencial, cuyas tomas se conectan a ambos lados del diafragma. Como líquido manométrico no puede utilizarse agua porque el amoníaco se disuelve en ella, por lo que se sustituyó por un aceite de silicona "Rho-dorshil, 47-V-300", previamente saturado de amoníaco.

A la salida del diafragma se conecta un tubo manométrico con mercurio, con una de sus ramas abierta a la atmósfera, que nos indica la sobrepresión, ΔP_{pd} , respecto a la presión atmosférica, que sumada a ésta, P_a , nos da la presión absoluta del gas a la salida del diafragma, P_{pd} . Un termómetro nos indica asimismo su temperatura, t_{pd} .

El caudal másico de gas que circula por una conducción, m , está relacionado con la pérdida de carga producida por un venturímetro o diafragma, Δh , mediante la ecuación

$$m = C \cdot S_2 \cdot Y_1 \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha \cdot g \cdot \rho_2^2 \cdot \Delta h}{1 - \beta^4}} \quad |9-1|$$

Para un diafragma dado y módulo de Reynolds superior a 30000, C , S_2 , α , g y β son constantes y, dado que la variación de presión es muy pequeña, el factor de expansión,

Y_1 , puede tomarse igual a la unidad. Por tanto, la ecuación |9-1| se convierte en:

$$m = C' \sqrt{\rho_2^2 \cdot \Delta h} \quad 9-2$$

Como $\Delta h = \Delta h_m \left(\frac{\rho_m}{\rho_2} - 1 \right)$ y, para gases a presiones ordinarias, $\rho_m \gg \rho_2$, puede despreciarse la unidad frente a ρ_m/ρ_2 y por consiguiente la ecuación |9-2| se convierte en

$$m = C' \sqrt{\Delta h_m \cdot \rho_m \cdot \rho_2} = C'' \sqrt{\rho_2 \cdot \Delta h_m}$$

ya que ρ_m es la densidad del líquido manométrico y es constante.

Expresando la densidad en función de la presión y la temperatura post-diafragma, pasando del caudal másico al molar y englobando el peso molecular del gas (constante) y la constante de los gases perfectos en la constante C' , se obtiene:

$$f = k \sqrt{\frac{P_{pd}}{T_{pd}} \cdot \Delta h_m} \quad |9-3|$$

ecuación en la que, si se representa en escalas logarítmicas $f(\sqrt{T/P})_{pd}$ frente a Δh_m , debe obtenerse una recta de pendiente 0,5.

Para obtener la gráfica característica del diafragma se hizo un calibrado midiendo el caudal de paso de amoniaco para distintos valores de Δh_m , en condiciones de presión y temperatura conocidas. Para medir el caudal de amoniaco no se pudo utilizar un contador normal de desplazamiento volumétrico húmedo debido a la solubilidad del amoniaco en agua. Por

TABLA 9.1

Calibrado diafragma n° 9

Gas de calibrado: amoniaco (P.M. 17) Líquido manométrico: Rhodorsil
Presión atmosférica: 707,2 mm.

Exp.	Δh_m	P_{pd}	t_{pd}	θ	peso NH_3	f	$f\sqrt{(T/P)_{pd}}$
1	42,5	713,2	20,3	450	0,9792	0,128	0,0822
2	74	711,2	20,3	330	1,0697	0,190	0,122
3	100	711,2	20,8	270	1,0224	0,222	0,1425
4	124	712,2	20,9	240	1,0150	0,1494	0,1600
5	150,5	712,2	21,0	210	1,0325	0,289	0,1855
6	175	713,2	21,2	200	1,0501	0,308	0,198
7	206	713,2	21,4	180	1,0220	0,334	0,2144
8	227	712,2	21,4	170	1,0212	0,354	0,227
9	253	712,2	21,5	165	1,0706	0,382	0,245
10	303	712,2	20,8	150	1,0675	0,419	0,2689
11	351	712,2	20,8	135	1,0429	0,455	0,292
12	404	711,1	22,6	120	0,9491	0,465	0,2985

mm.	mm. Hg	°C	seg	gr	$\frac{mmol}{seg.}$	$\frac{°K}{mmHg}$
-----	--------	----	-----	----	---------------------	-------------------

TABLA 9.2

Calibrado del diafragma n° 5
 Gas de calibrado: amoniaco (P.M. 17) Líquido manométrico: Silicona Rhodorsil
 Presión atmosférica: 706 mm de Hg

Exp.	Δh_m	P_{pd}	t_{pd}	θ	Peso NH_3	f	$f \sqrt{(T/P)_{pd}}$
1	47	713	20,2	704	4,5601	0,3815	0,2450
2	104	728	20,2	461	4,5601	0,5827	0,3128
3	170	717	20,2	354	4,5601	0,7588	0,4849
4	198	714	20,2	327	4,5601	0,8214	0,5265
5	205	717	20,2	319	4,5601	0,8420	0,5380
6	253	718	20,2	288	4,5601	0,9327	0,5956
7	310	714	20,2	260	4,5601	1,0331	0,6622
8	330	726	20,2	251	4,5601	1,0702	0,6808
9	400	730	20,2	235	4,5601	1,1430	0,7243
10	515	716	20,2	197	4,5601	1,3635	0,8729

mm.	mm Hg	°C	seg.	gr.	$\frac{mmoles}{seg.}$	$\frac{mmol}{seg.}$	$\frac{°K}{mm Hg}$
-----	-------	----	------	-----	-----------------------	---------------------	--------------------

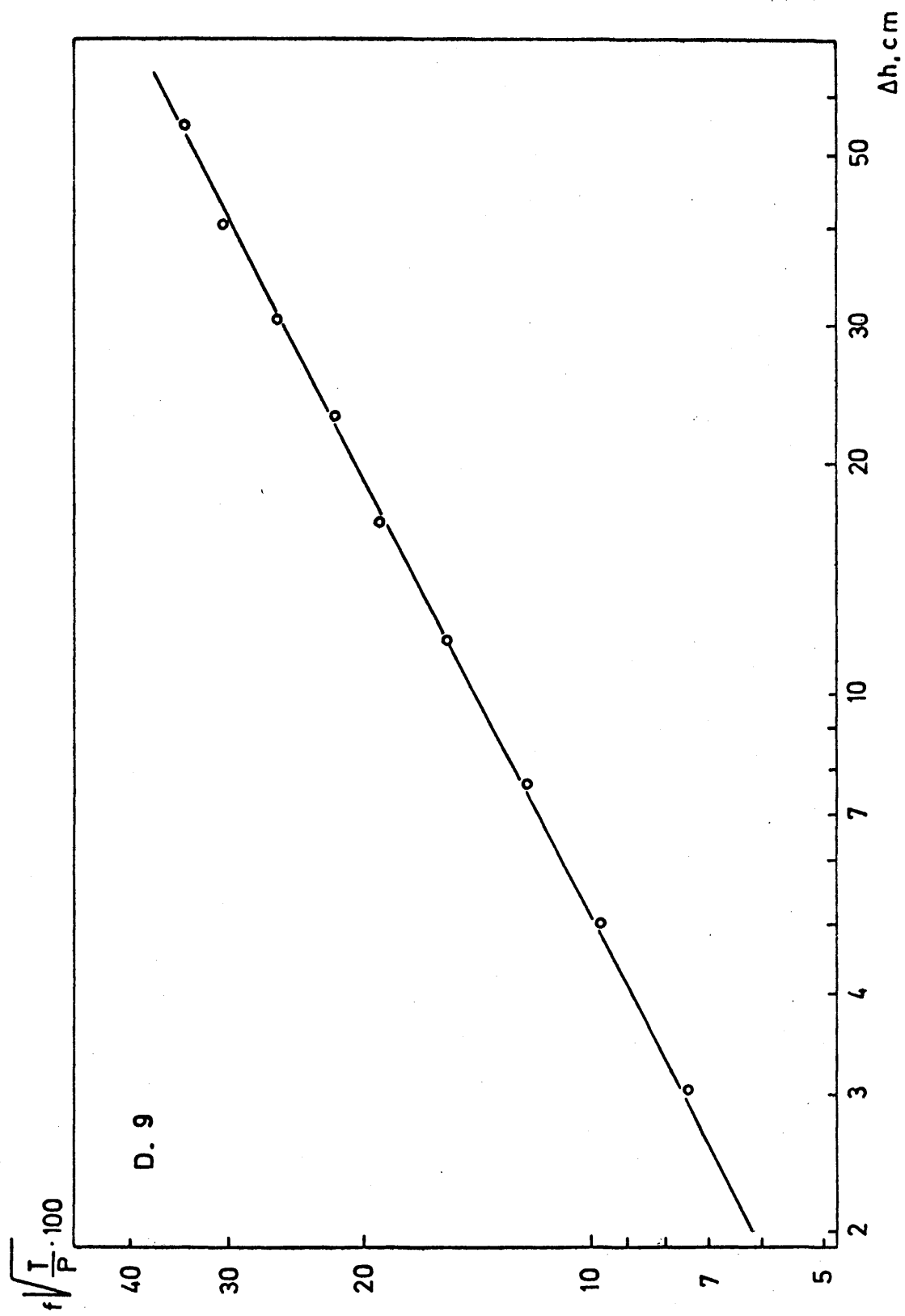


Figura 9.3
CALIBRADO DEL DIAFRAGMA DE AMINIACO N° 9

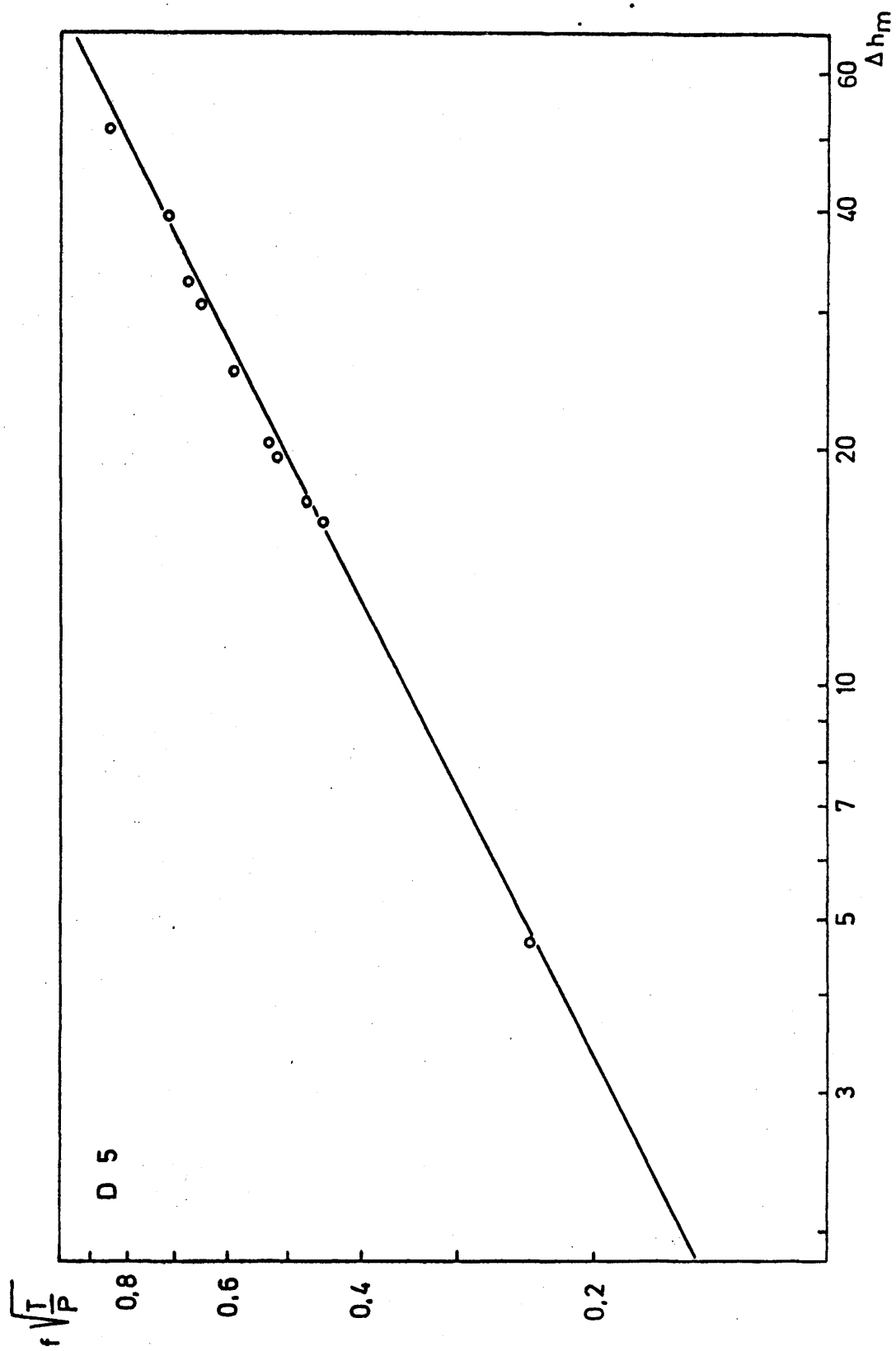


Figura 9.4
CALIBRADO DEL DIAFRAGMA DE AMONIACO N° 5

ello, se realizaron dos tipos diferentes de medidas. Se preparaba un matraz con una cantidad conocida de ácido sulfúrico valorado; se introducía una varilla burbujeadora y el conjunto se pesaba en una balanza. Se fijaba un caudal de amoníaco y se conectaba la goma al burbujeador, disparando en ese momento el cronómetro. Al cabo de cierto tiempo se desconectaba la goma, se volvía a pesar y se hallaba por diferencia el amoníaco reaccionado; el valor obtenido se comprobaba mediante una valoración del exceso de ácido no reaccionado con disolución de hidróxido sódico.

Las tablas 9.1 y 9.2 resumen los resultados obtenidos en el calibrado de los diafragmas D-9 y D-5 que se adoptaron y que se representan en las Figuras 9.3 y 9.4.

9.1.3.2 Calibrado del rotámetro

Para medir aproximadamente el caudal de ácido acético y observar su constancia se utiliza un rotámetro Fischer & Porter de 1/16" y escala de 1 a 8 con boya de acero inoxidable.

Aunque es posible predecir de forma teórica la curva de calibrado para cualquier fluido conociendo sus propiedades físicas, se realizó un calibrado experimental, pesando la cantidad de ácido que circulaba en un tiempo dado.

En la tabla 9.3 se resumen las medidas realizadas, cuyos resultados se han representado en la Figura 9.5.

9.1.3.3 Regulación y medida de la temperatura

La calefacción del lecho se consigue mediante resistencias de hilo Nichrom de 4 Ω /m; el hilo se enrolla sobre un refractario roscado soportado por una varilla de ace-

TABLA 9.3

Calibrado del rotámetro

Exp.	Posición rotámetro	Temperatura	caudal	Caudal
1	2,1	22,6	0,076	0,0805
2	2,7	25,7	0,13	0,1347
3	3,3	22,8	0,165	0,1794
4	4,0	23,7	0,343	0,3626
5	5,0	22,9	0,436	0,4611
6	5,1	25,6	0,466	0,488
7	5,65	22,4	0,518	0,5456
8	5,95	25,4	0,638	0,688
9	6,4	23,1	0,712	0,745
		°C	cc/min.	gr/min.

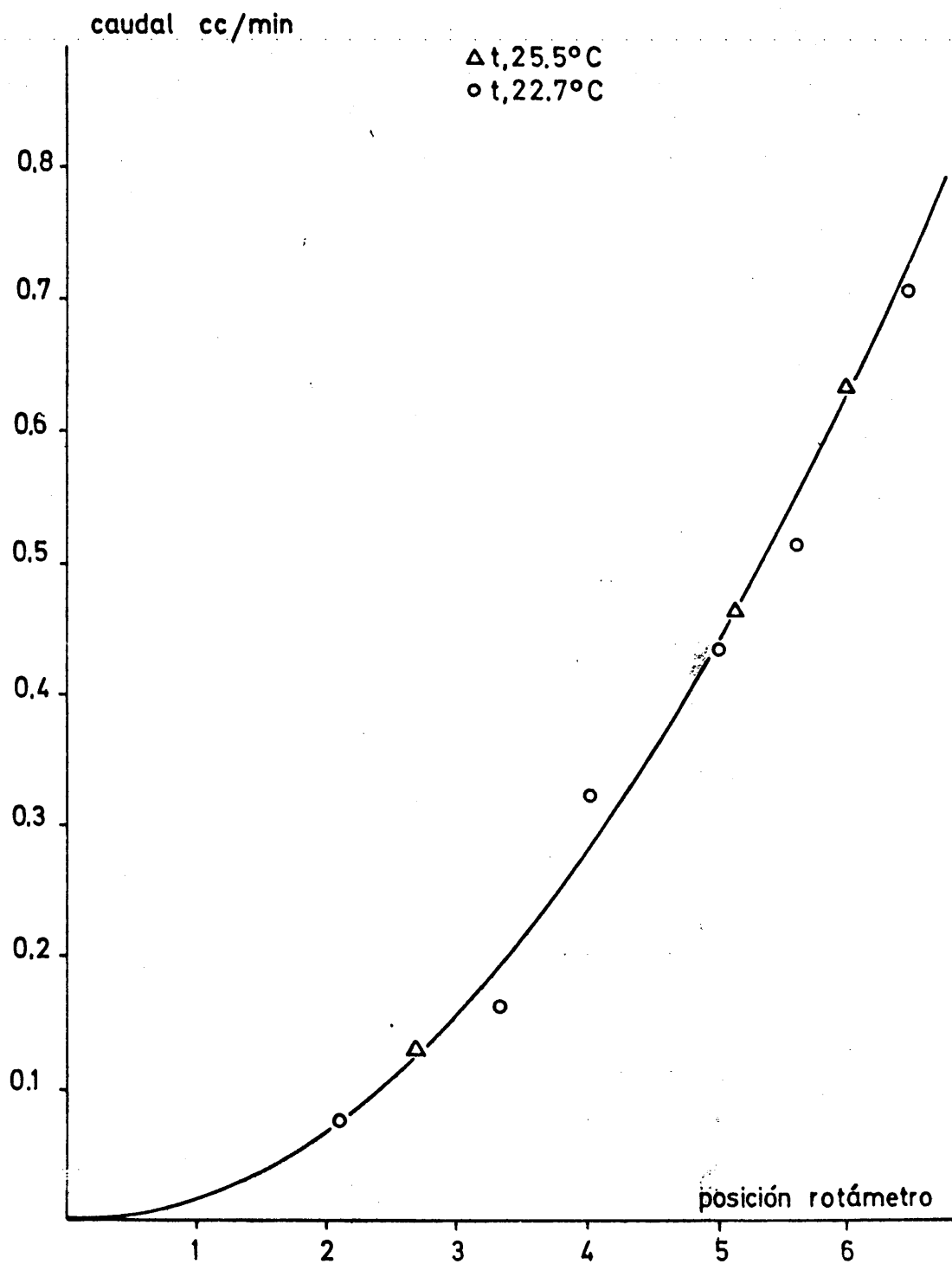


Figura 9.5
CALIBRADO DEL ROTAMETRO

ro. Cada arrollamiento tiene una resistencia total de 32Ω . En el reactor de 3 cm. de diámetro se utilizaban 6 arrollamientos de calefacción mientras que en los de 4,5 y 6 cm. de diámetro el número fue de ocho. La alimentación de estas resistencias en el reactor de 3 cm. se realizó con un autotransformador Variac de 1 Kw de potencia. En los experimentos con reactores de 4,5 y 6 cm. de diámetro se utilizó un regulador Triac de 3 Kw.

Las calefacciones auxiliares del reactor, que no requieren una regulación muy estricta, se conectan a un transformador de 1,5 Kw, de salidas múltiples conectadas de tal forma que puede elegirse cualquier valor del voltaje entre 0 y 220 de 5 en 5 voltios, intervalo suficientemente pequeño para conseguir una temperatura próxima a la deseada.

La calefacción del ensanchamiento del reactor es de hilo Kanthal de $4,3\Omega/\text{m.}$, con una resistencia total de 42Ω . La calefacción del tubo de salida del reactor tiene 15Ω . La resistencia auxiliar que rodeaba al vaporizador, de 10Ω , se construyó con cinta Tophet de $8\Omega/\text{m.}$

La medida de la temperatura del lecho catalítico se efectúa con un termómetro de resistencia de Pt-W-85, de doble circuito, con soporte cerámico. Uno de los circuitos se conecta a un registrador de temperatura de 8 puntos Fischer & Porter, modelo PELEMCT 8; el otro se conecta a un controlador de la misma marca, modelo TTRM 15, que a su vez se conecta en serie con el regulador de potencia. Ambos aparatos tienen un intervalo de escala próximo a 100°C.

Estos termómetros se calibraron previamente con tres puntos fijos (temperaturas de fusión de bismuto, plomo y cinc).

La temperatura de la parte superior del reactor se mide con un termómetro similar conectado también al registrador.

9.2 DETALLES DEL PROCEDIMIENTO

9.2.1 Preparación de catalizadores

9.2.1.1 Silal

Composición: Silicato de aluminio.

Se utilizó un catalizador facilitado por Laboratorios Gamir, S.A., preparado del siguiente modo: Se mezclan las cantidades estequiométricas del sulfato de aluminio y silicato sódico, en forma de soluciones acuosas. Se agita mecánicamente la mezcla y se lava el precipitado formado con agua destilada hasta reacción negativa de sulfatos en las aguas de lavado. Se centrifuga el producto, que se coloca en bandejas, procurando separarlo para que no se forme una masa única. Se deja secar al aire. Por último, se introduce en un secadero de bandejas a 70°C y a continuación se tamiza entre 80 y 140 mallas/pulgada ASTM.

Activación: Se calentó a 300°C en el reactor, fluidizado con amoníaco a una presión absoluta de 100 mm de Hg.

9.2.1.2 Fosfato de boro

Preparación (41): A 7,0 moles de ácido bórico (434 gr.) finamente molido a un tamaño medio de 30 μ se añaden agitando constantemente 7,0 moles de ácido fosfórico concentrado, (800 gr. de ácido de 86%), obteniéndose una masa blanca, consistente y viscosa que se deja a temperatura ambiente durante 24 horas. A continuación se seca a 140°C y se calcina a 360°C; se tritura y tamiza, separando fracciones entre 80 y 140 mallas/pulgada ASTM.

Activación: Se calentó a 300°C en el reactor, fluidizando con amoníaco a una presión absoluta de 100 mm. de Hg.

9.2.2 Condiciones de fluidización

Se han realizado experimentos de fluidización con ambos catalizadores con objeto de determinar el caudal mínimo de fluidización para cada uno de ellos. Se observó la variación de la pérdida de carga producida en el lecho en un manómetro diferencial de silicona Rhodorsil en función del caudal volumétrico de gas, Q , que circulaba por el lecho. En la tabla 9.4 se encuentran los resultados experimentales obtenidos, que se han representado en las Figuras 9.6 y 9.7, respectivamente.

La ecuación teórica dada por Leva (42)

$$Q_{mf} = 0,478 \frac{D_t^2 D_p^{1,82} \rho_s^{0,94}}{\mu^{0,88} \rho_f^{0,06}} \quad |9.4|$$

donde:

D_t = diámetro del tubo en cm.

D_p = diámetro de partícula, mm.

ρ_f y ρ_s = densidad del fluido y del sólido, respectivamente, gr/cc.

Q_{mf} = caudal mínimo de fluidización, cc/seg.

se ajustó bien a las determinaciones experimentales y por ello se utilizó para determinar el caudal mínimo de fluidización en las condiciones de cada experimento.

TABLA 9.4

Experimentos de fluidización

SILAL

Tamaño: 80-140 mesh
Masa: 50 gr.

Exp.	Δh_m	Q
1	49	2,44
2	61	3,05
3	66	3,82
4	85	4,37
5	89	4,63
6	95	4,89
7	102	5,43
8	106	5,85
9	107	6,5
10	103	7,95
11	103	10,5
mm.		cc/seg.

FOSFATO DE BORO

Tamaño 70-80 mesh
Masa: 67 gr.

Exp.	Δh_m	Q
1	37	6,61
2	53	9,42
3	71	12,23
4	82	14,7
5	92	16,6
6	103	20,1
7	101	23,2
8	101	27,5
9	103	32,8
10	105	35,3
mm.		cc/seg

Δh , cm

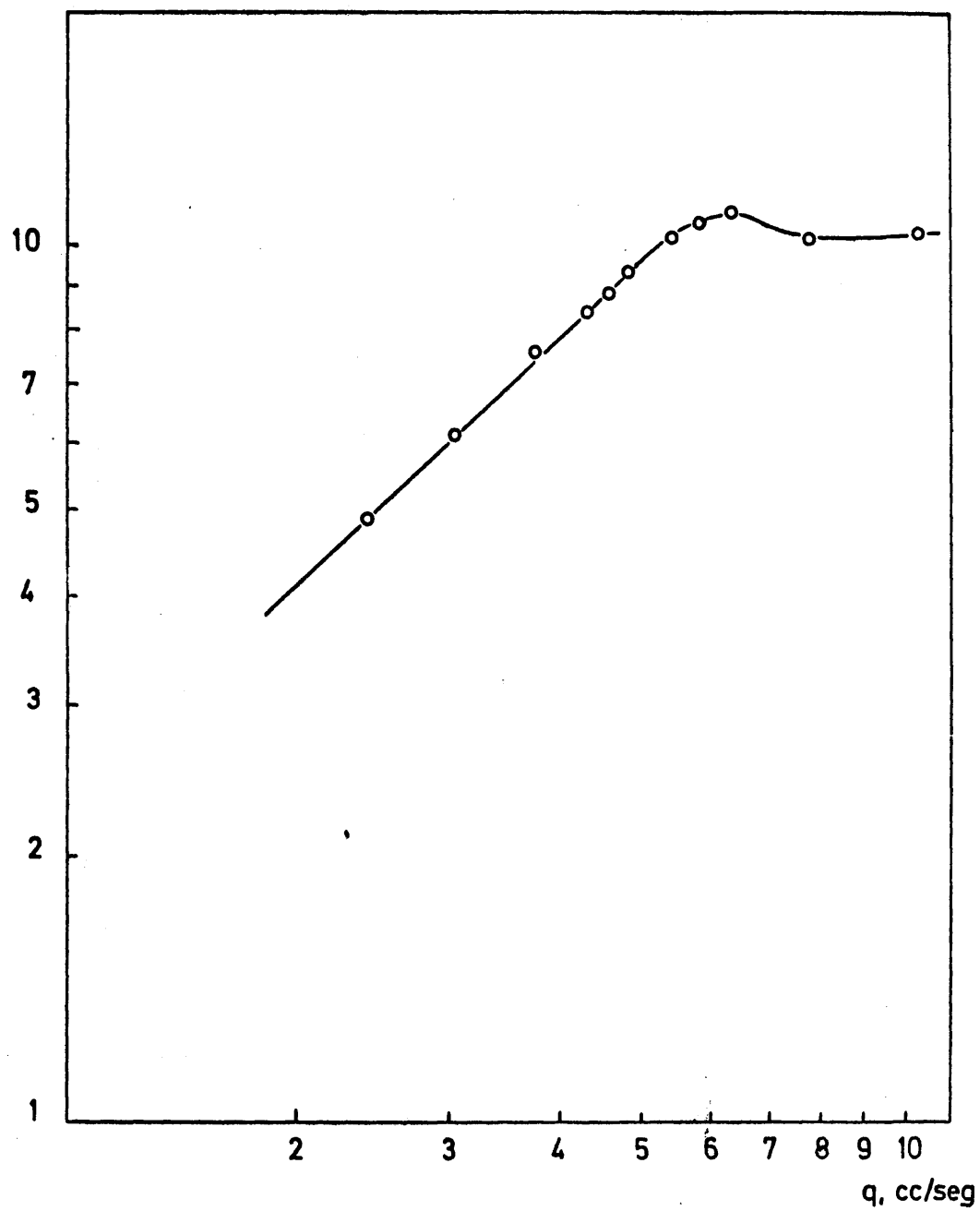


Figura 9.6
FLUIDIZACION DEL SILAL

$\Delta h, \text{cm}$

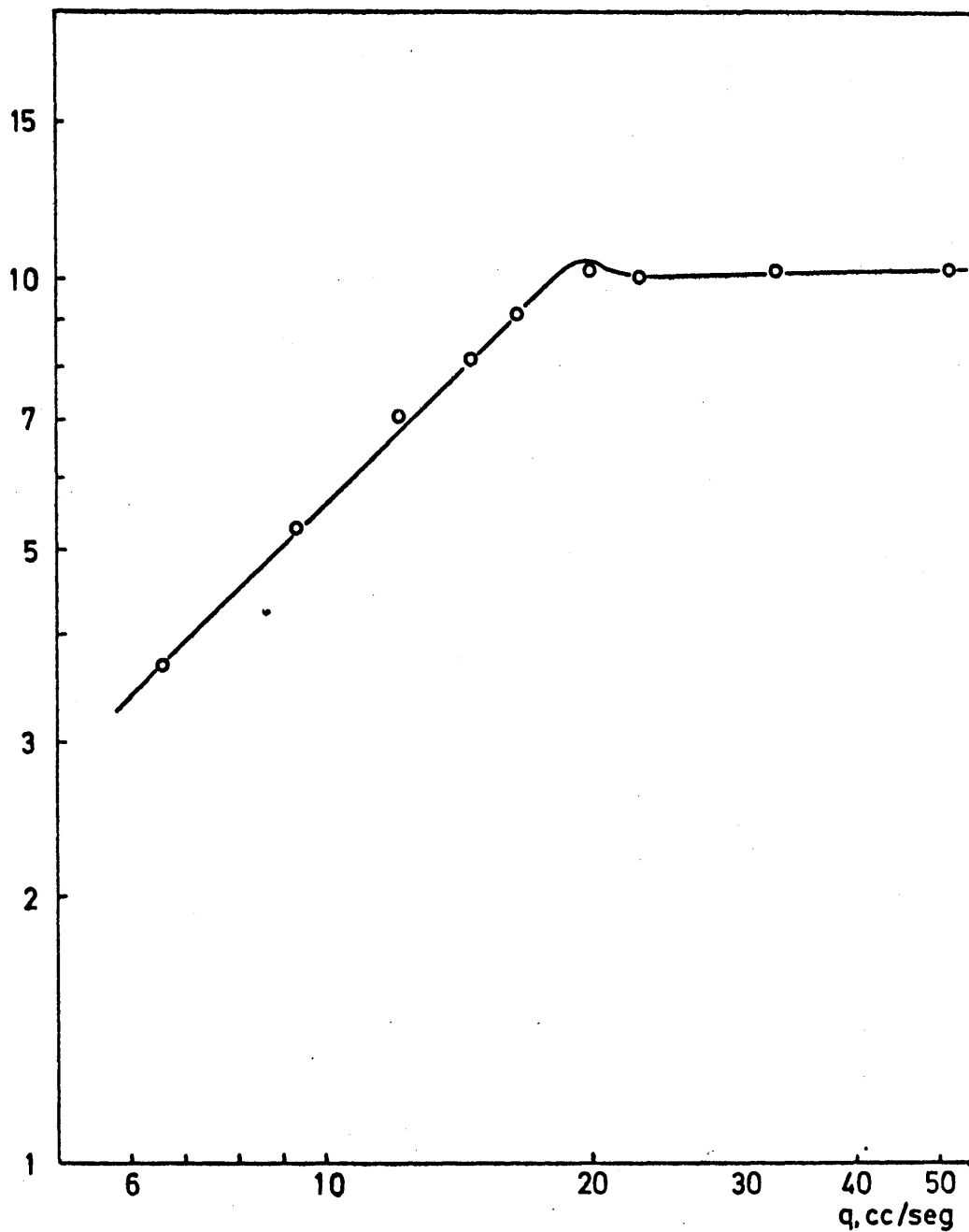


Figura 9.7
FLUIDIZACION DEL FOSFATO DE BORO

9.2.3 Métodos de análisis

9.2.3.1 Acido acético total alimentado

Además del valor obtenido por lectura de la bureta al comienzo y fin de cada experimento se comprueba la cantidad de ácido acético alimentado hidrolizando todos los productos de reacción (acetonitrilo, acetamida y acetato amónico) a acetato potásico (43). Para ello se introduce en un matraz erlenmeyer de 250 cc., 25 cc. de hidróxido potásico, 0,25 N, 5 cc. de agua oxigenada al 30% y 5 cc. de muestra. A la boca esmerilada del matraz se conecta un refrigerante de aire de 40 cm. de longitud para evitar pérdidas. Se evapora lentamente hasta que se reduce a 2 cc, aproximadamente, sin que llegue a secarse; se diluye con agua y se valora el exceso de hidróxido con ácido clorhídrico frente a fenolftaleína. Debe realizarse un ensayo en blanco en las mismas condiciones sin añadir los 5 cc. de muestra.

9.2.3.2 Amoniaco libre

El amoniaco alimentado se determina a partir de las lecturas del manómetro conectado al diafragma medidor. Sin embargo este valor se comprueba valorando 5 cc. de muestra de los productos de reacción aforados con ácido clorhídrico, utilizando azul de bromotimol como indicador. La suma del amoniaco libre, dado por esta valoración, y del combinado (un mol por cada mol de ácido acético alimentado) da el amoniaco total introducido al reactor.

9.2.3.3 Acetonitrilo

Se determina cuantitativamente con un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Fraktometer F-6. Después de probar numerosas columnas se eligió como más adecuada una columna comercial del catálogo Perkin-Elmer, modelo 2S-48-34 cuya fase estacionaria

está constituida por Polyglycol 4000 al 15% sobre Celite 545 como soporte. La columna tiene un diámetro interno de 4 mm. y 2 m. de longitud.

Como los restantes productos de reacción no se detectan, fue preciso añadir en cada análisis una cantidad conocida de dioxano como patrón interno. Las condiciones de análisis se resumen en la siguiente tabla:

- Detector FID (ionización de llama)
- Gas portador: nitrógeno
- Caudal total de gas portador por la columna: 50 cc/min (medido en C.N.)
- Caudal de gas por el detector: 10 cc/min. (en C.N.)
- Temperatura columna 100°C
- Temperatura accesos 260°C
- Temperatura bloque de inyección 280°C
- Atenuación 1/16 y 1/32
- Tiempo de retención del acetonitrilo 4' 10"
- Tiempo de retención del dioxano 5' 40"
- Volumen de muestra inyectado 0,5 a 0,9 µl

El aparato se calibraba preparando muestras patrones de dioxano y acetonitrilo, en las que la cantidad de dioxano se mantenía prácticamente constante alrededor de los 0,3 gr y se variaba la cantidad de nitrilo. Cada muestra se analizaba tres veces, determinándose la relación área de acetonitrilo / área de dioxano y representándose frente a la relación peso de acetonitrilo/peso de dioxano. De esta forma se obtiene una grá-

% peso

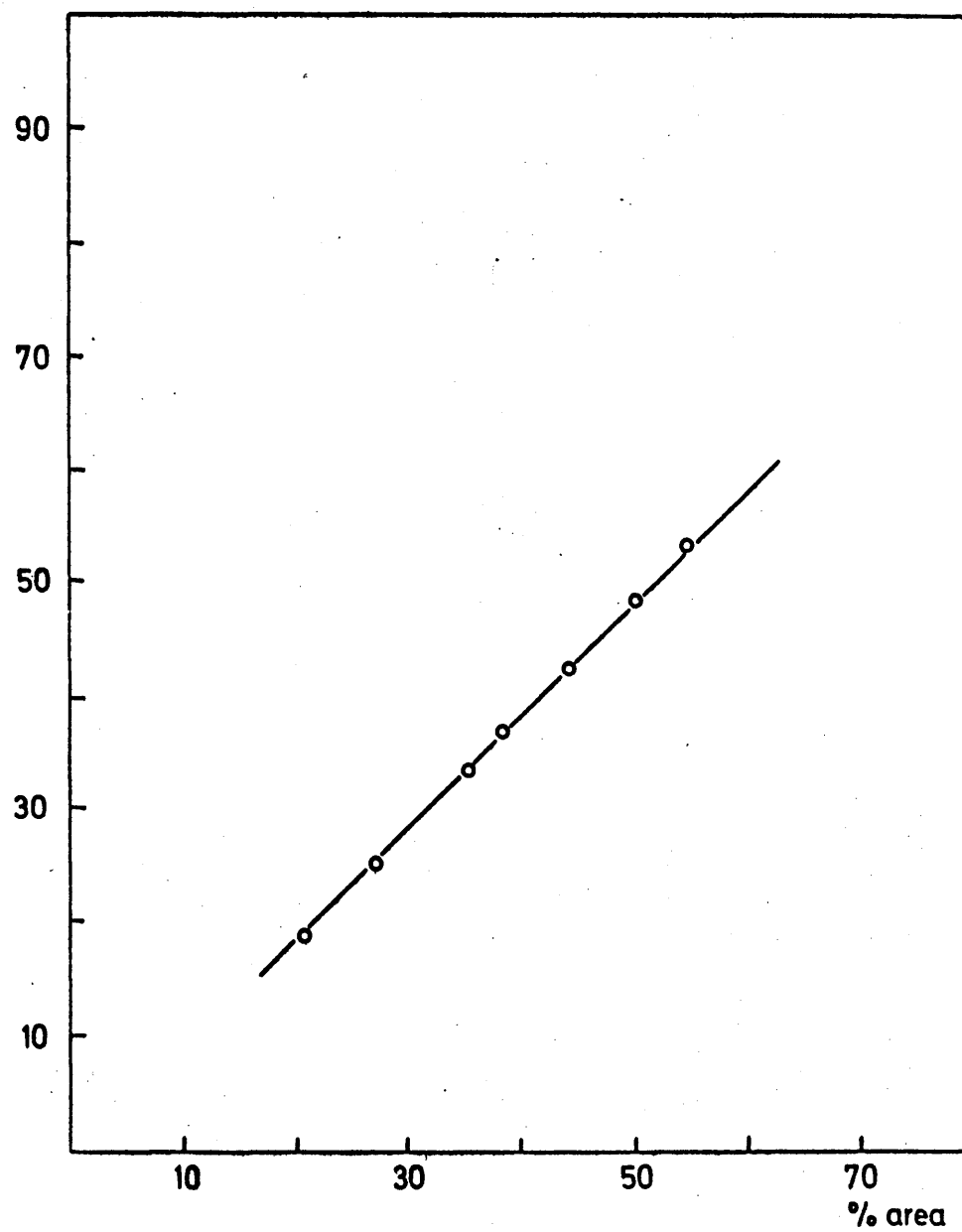


Figura 9.8

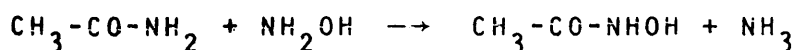
CALIBRADO CROMATOGRAFICO DEL ACETONITRILLO

fica de calibrado similar a la de la figura 9.8. El calibrado puede variar con las condiciones de limpieza de los accesos y del detector, por lo que se repitió periódicamente para comprobarlo.

Para analizar una muestra problema se añaden a 5 cc del producto de reacción aforado una cantidad conocida de dioxano (generalmente similar a la utilizada en el calibrado) y se analiza de la misma forma.

9.2.3.4 Acetamida

Se determinó aprovechando la reacción que da con el clorhidrato de hidroxilamina, descrita por Hoffmann (44), que conduce al ácido acetohidroxámico:



que luego se hace reaccionar con cloruro férrico dando un complejo de color rojo que se analiza espectrofotométricamente.

De acuerdo con Bergmann (45) y con Goldenberg y Sperrri (46), la reacción se realiza de la siguiente forma: De los productos de reacción aforados a 200 cc. se toman 10 cc. y se diluyen con agua a 500 cc.; 10 cc. de esta disolución se añaden a una mezcla de 10 cc. de disolución 2N de clorhidrato de hidroxilamina y 10 cc. de hidróxido sódico 3,5N; la mezcla se deja reaccionar durante un periodo de 1 a 6 horas en un termostato a 25°C. Una vez acabado el periodo de reacción se toman 3 cc. de muestra y se acidulan con 1 cc. de ClH 4N para detener la reacción; 1 minuto después se añade a la disolución 1 cc. de disolución 0,74N en Cl_3Fe y 0,1N en ClH y al minuto y medio se mide la absorbancia en un espectrofotómetro Beckman modelo B, con células de 1 cm. a una longitud de onda de 540mμ.

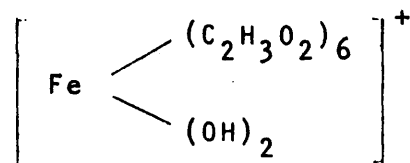
Como disolución patrón se toma una muestra análoga formada por 3 cc. de agua destilada, 1 cc. de ClH 4N y 1 cc. de la disolución de cloruro férrico.

En la Figura 9.9 se representa el calibrado obtenido.

Como la reacción se produce en medio alcalino, el acetonitrilo llega a hidrolizarse parcialmente a acetamida, con lo que se obtienen resultados erróneos por exceso. Para subsanar esta circunstancia se realiza otro calibrado con acetonitrilo en las mismas condiciones (Figura 9.10). Como la cantidad de acetonitrilo es conocida por el análisis cromatográfico, se calcula la absorbancia que le corresponde, que se resta del valor total para obtener el valor correspondiente a la acetamida.

9.2.3.5 Acetato amónico (ácido acético no reaccionado que en disolución reacciona con el amoníaco y se encuentra en esta forma).

El ión acetato en disolución rigurosamente neutra produce una coloración roja intensa con el cloruro férrico, por formación del complejo



La absorbancia de la disolución se mide con un espectrofotómetro Beckmann modelo B, a una longitud de onda de 510 mμ, con cloruro férrico como patrón. La muestra se prepara llevando una cantidad conocida de los productos de reacción aforados a pH 7,0 con ácido clorhídrico, con ayuda de un pH-metro Beckman Expandomatic, aforando la disolución resultante y mezclando 3 cc. de ella con 3 cc. de cloruro férrico 0,1M.

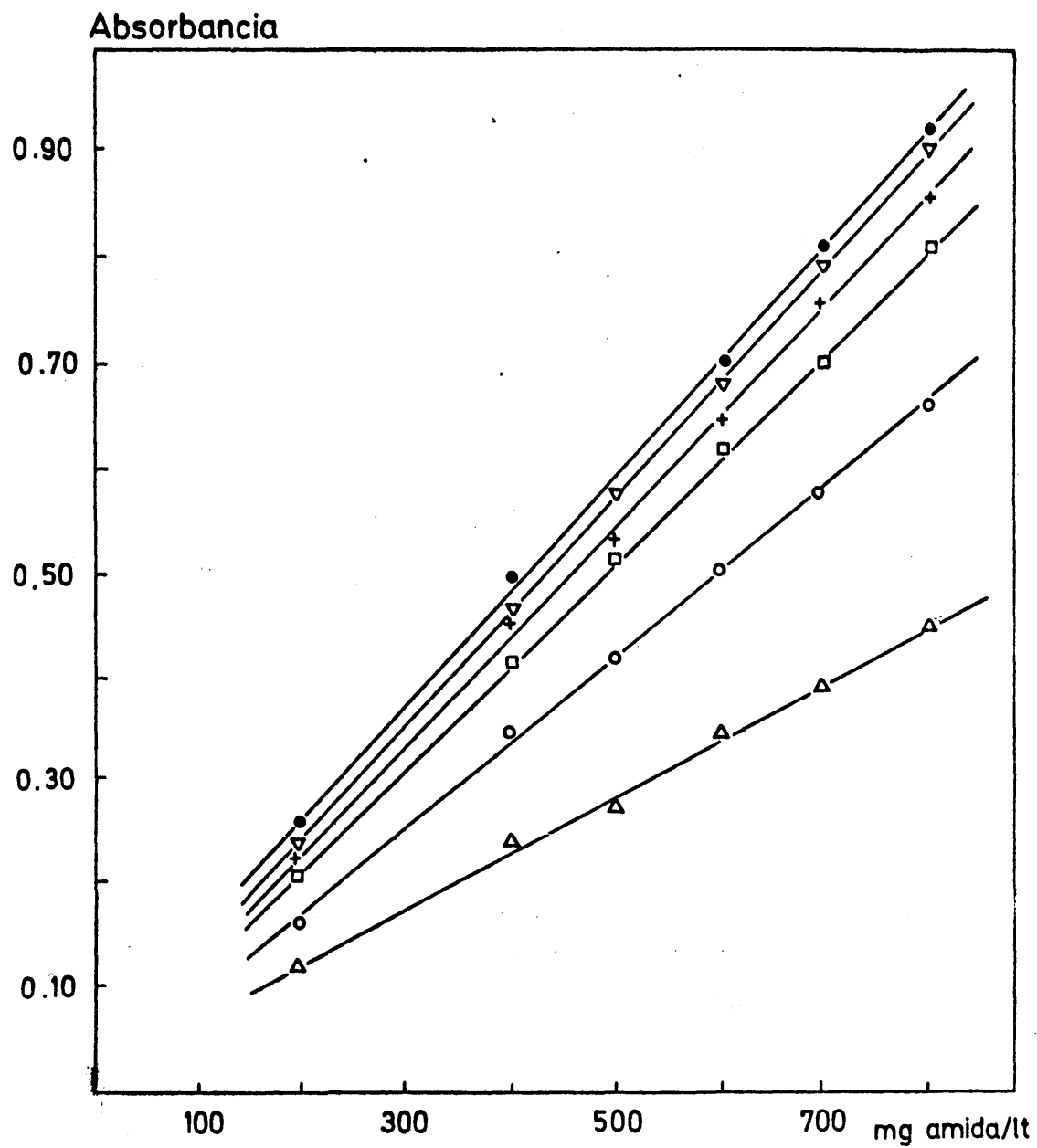


Figura 9.9
CALIBRADO DEL ANALISIS ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ACETAMIDA

Δ 1 hr. ○ 2 hrs. □ 3 hrs.
 + 4 hrs. ▽ 5 hrs. ● 6 hrs.

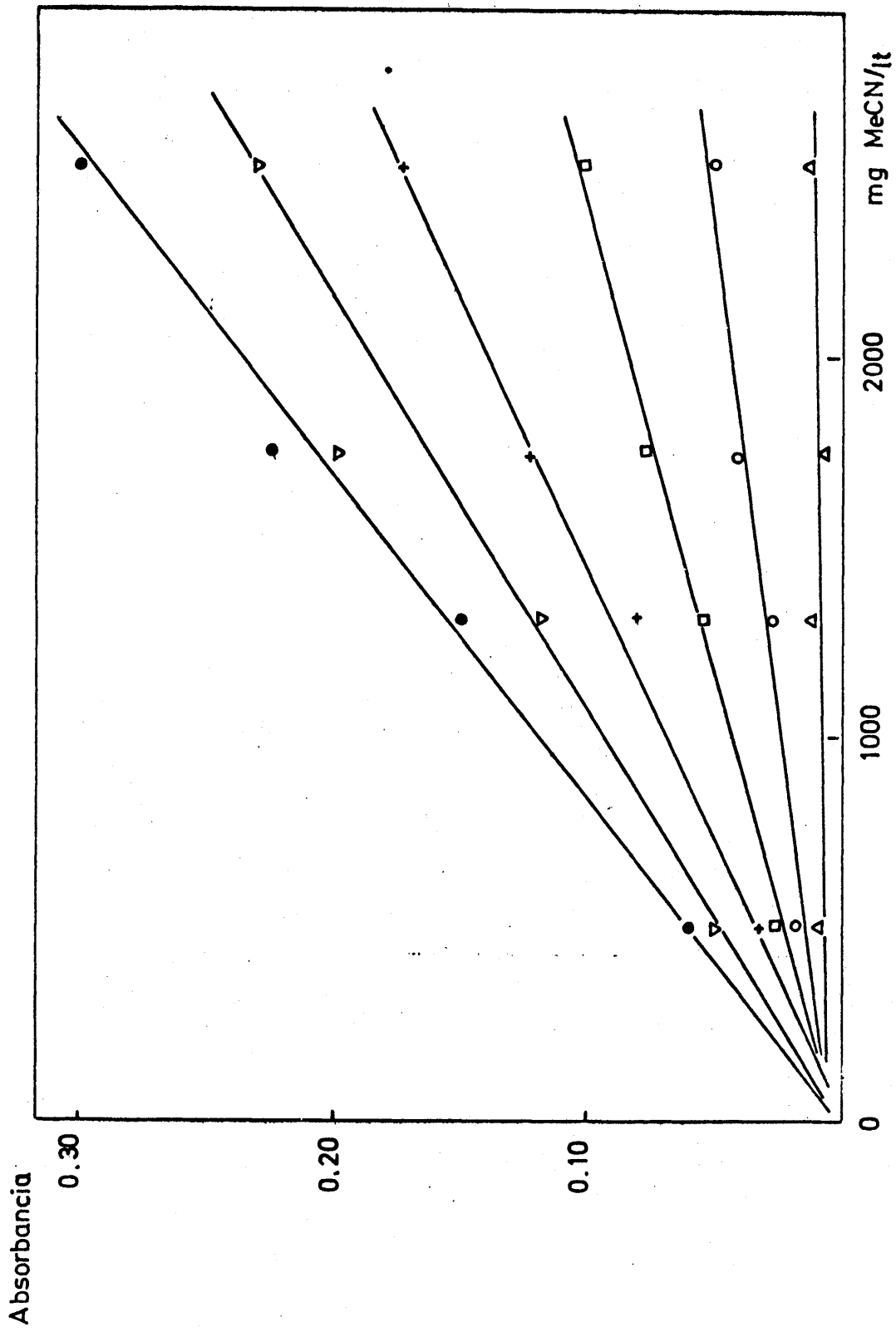


Figura 9.9
ANALISIS ESPECTROFOTOMETRICO DE LA ACETAMIDA
CALIBRADO DEL ACETONITRILLO

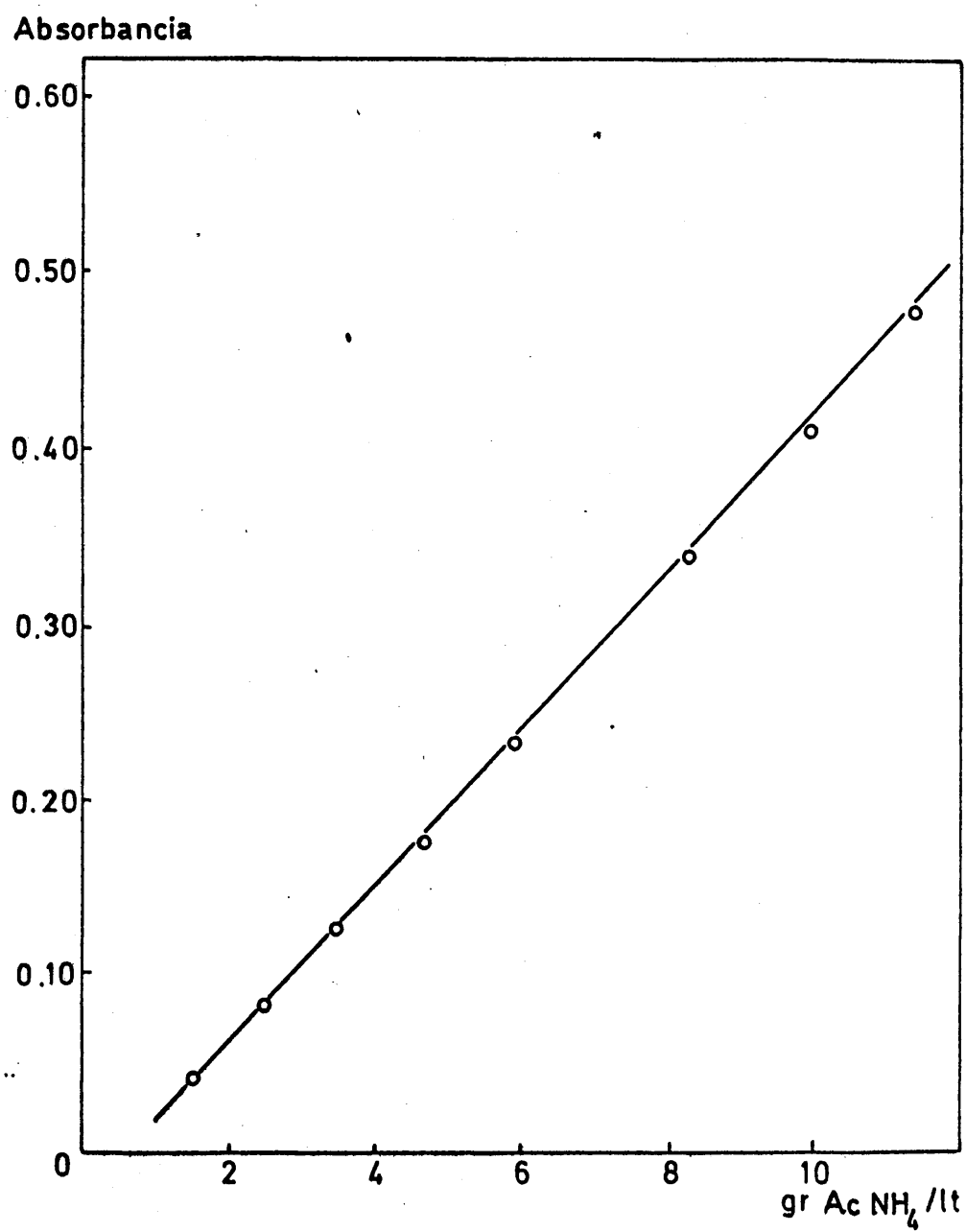


Figura 9.11

CALIBRADO DEL ANALISIS ESPECTROFOTOMETRICO
DEL ACETATO AMONICO

La Figura 9.11 representa el calibrado obtenido.

9.3 MÉTODOS DE CÁLCULO

9.3.1 Cálculos de un experimento

Como ejemplo, se describen los cálculos realizados en el experimento 322.

Las condiciones deseadas son:

$$T = 420^{\circ}\text{C}$$

$$M/A = 25 \text{ gr}/(\text{mol-gr/hr})$$

$$R_M = 4,0 \text{ moles de amoníaco por mol de ácido acético}$$

En el lecho catalítico se colocaron 8,33 gramos de silal. Por tanto el caudal de ácido acético a alimentar debía ser:

$$A = \frac{M}{M/A} = \frac{8,33}{25,0} = 0,334 \text{ moles gr/hr}$$

El caudal de amoníaco se deduce de R_M y A :

$$f = R_M \cdot A = (4,0)(0,334) = 1,336 \text{ moles/hr} = 0,370 \text{ mmoles/seg}$$

Para una presión de 710 mm (media atmosférica) y una temperatura post-diafragma de 28°C :

$$f \sqrt{(T/P)_{pd}} = 0,370 \sqrt{(301/710)} = 0,2409$$

De la curva de calibrado del diafragma (gráfica 9.3) se deduce un valor para Δh_m de 260 mm. de líquido manométrico.

Una vez calculados los caudales de operación se comprueba que el caudal total de gas es, en las condiciones de operación del reactor, superior al mínimo de fluidización:

Caudal molar total: $0,334 + 1,336 = 1,670$ moles/hr

Caudal volumétrico en las condiciones de operación:

$$Q = \frac{f.R.T}{P} = \frac{(1,670) \cdot (0,082) \cdot (420 + 273)}{(710/760)} =$$

$$= 102 \text{ litros/hora} = 28,4 \text{ cc/seg.}$$

superior a tres veces el caudal mínimo (gráfica 9.6).

Los resultados del experimento fueron:

Temperatura del lecho, $t_1 = 420^\circ\text{C}$

Masa de catalizador, $M = 8,33$ gr.

Presión atmosférica, $P_a = 712,3$ mm Hg

Temperatura post-diafragma, $t_{pd} = 32^\circ\text{C} <> 305^\circ\text{K}$

Presión post-diafragma, $P_{pd} = 725$ mm de Hg

Altura de líquido en los colectores, $h_c = 5$ cm.

Sobrepresión respecto a la atmósfera en la base del reactor, $\Delta P_{po} = 12$ mm.

Lectura media del manómetro diferencial correspondiente al diafragma de amoníaco, $\Delta h_m = 260$ mm.

Volumen de ácido acético alimentado, $V = 12,85$ cc.

Temperatura media del ácido acético en la bureta, $t_a =$
 $= 29,9^\circ\text{C}$

Duración del experimento, $\theta = 40$ min.

9.3.1.1 Análisis de los productos de reacción

Los productos se aforaron a 200 cc. con agua.

i) Amoníaco libre

5 cc. de muestra consumieron 67,6 cc. de ClH 0,25N,
 $f = 0,980$; por tanto:

$(67,6) (0,25) (0,98) (200/5) = 662,5$ miliequivalentes
(m.eq.) de amoníaco libre.

ii) Hidrólisis de los productos

Una muestra de 5 cc. hidrolizada con 25 cc. de hidróxido potásico consumió 8,3 cc. de ácido clorhídrico 0,25N,
 $f = 0,980$. Un ensayo en blanco con 25 cc. de hidróxido potásico consumió 31,2 cc. Por tanto el ácido clorhídrico equivalente al ácido acético fue $31,2 - 8,3 = 22,9$ cc. De aquí:

ácido acético total: $(22,9) (0,25) (0,980) (200/5) =$
 $= 224,2$ m.eq.

iii) Acetonitrilo.

En el siguiente cuadro se resumen los resultados del análisis:

Muestra	Vol.	Dioxano añadido	$\frac{\text{área nitrilo}}{\text{área dioxano}}$	$\frac{\text{peso nitrilo}}{\text{peso dioxano}}$	Peso nitrilo
1	5	311,9	0,8710	0,409	127,6
2	5	293,9	1,030	0,531	126,8
	cc.	mgr.			mgr.

el valor medio es 127,3 mg/5 cc. de muestra. Por tanto:

$$\text{meq. de acetonitrilo} = (127,30)(200/5)(1/41,01) = 124,2 \text{ meq}$$

iv) Acetamida

10 cc. de muestra se diluyeron a 500 cc. Dos muestras de 10 cc. de la disolución obtenida analizadas tal como se indica en el apartado 9.2, dieron a las tres horas una absorbancia de 0,301 y 0,302, es decir, un valor medio de 0,3015. Los 124,2 meq de acetonitrilo analizados en el apartado anterior equivalen en estas condiciones a:

$$\frac{(124,2)(41,01)}{10} = 509,0 \text{ mg de acetonitrilo/litro}$$

a los que corresponde en la gráfica de calibrado 9.10 una absorbancia de 0,022. Por tanto, la acetamida produce una absorbancia de $0,3015 - 0,022 = 0,2795$, que corresponde en la gráfica a una concentración de 273 mg/lt; por consiguiente, en total habrá:

$$\frac{(273)(10)}{59} = 46,27 \text{ m.eq. de acetamida}$$

v) *Acetato amónico* (ácido acético sin reaccionar)

10 cc. de muestra, una vez neutralizados, se diluyeron a 50 cc., es decir, con esta dilución, todos los productos de reacción ocuparían un litro de disolución.

Analizadas dos muestras dieron una absorbancia media de 0,1205.

De la gráfica de calibrado se obtienen 4040 mg/litro es decir, $4040/77 = 52,27$ m.eq. de ácido acético sin reaccionar.

9.3.1.2 Cálculos finales

i) *Caudal de ácido acético*

A 29,9°C, la densidad del ácido acético de 99% (gráfica 9.13) es 1,0408 gr/cc. Así pues:

$$A = \frac{V \rho_A}{PM} = \frac{(12,85)(1,0408)(60)}{(60,0)(40)} = 0,3342 \frac{\text{mol-gr}}{\text{hr}}$$

La cantidad total de ácido alimentado en los 40 minutos será:

$$\frac{(12,85)(1,0408)}{60} = 222,8 \text{ mmoles.}$$

Se tomará como valor correcto el valor medio entre el calculado y el analizado, es decir, 223,5 mmoles.

ii) Razón M/A

$$M/A = \frac{8,33}{0,3342} = 24,93 \frac{\text{gr}}{\text{mol-gr/hr}}$$

iii) Caudal de amoniaco

A partir de $\Delta h_m = 260 \text{ mm}$. se deduce de la recta de calibrado un valor para $f \cdot \sqrt{(T/P)_{pd}}$ de 0,243.

Del ábaco (Figura 9.12):

$$\sqrt{(P/T)_{pd}} = \sqrt{725/305} = 1,5415$$

y por tanto:

$$\begin{aligned} f &= f \cdot \sqrt{(T/P)_{pd}} \cdot \sqrt{(P/T)_{pd}} = (0,243)(1,5415) = \\ &= 0,3750 \text{ mmoles/seg.} \end{aligned}$$

con lo que la cantidad total alimentada resulta:

$$(0,3750)(60)(40) = 902 \text{ mmoles}$$

Por análisis se obtienen $662,5 + 224,2 = 886,6$; el valor medio de esta cantidad y la anterior es 894,3 mmoles.

iv) Relación molar

$$R_m = \frac{894,3}{223,5} = 4,02 \text{ moles de amoníaco por mol de ácido acético.}$$

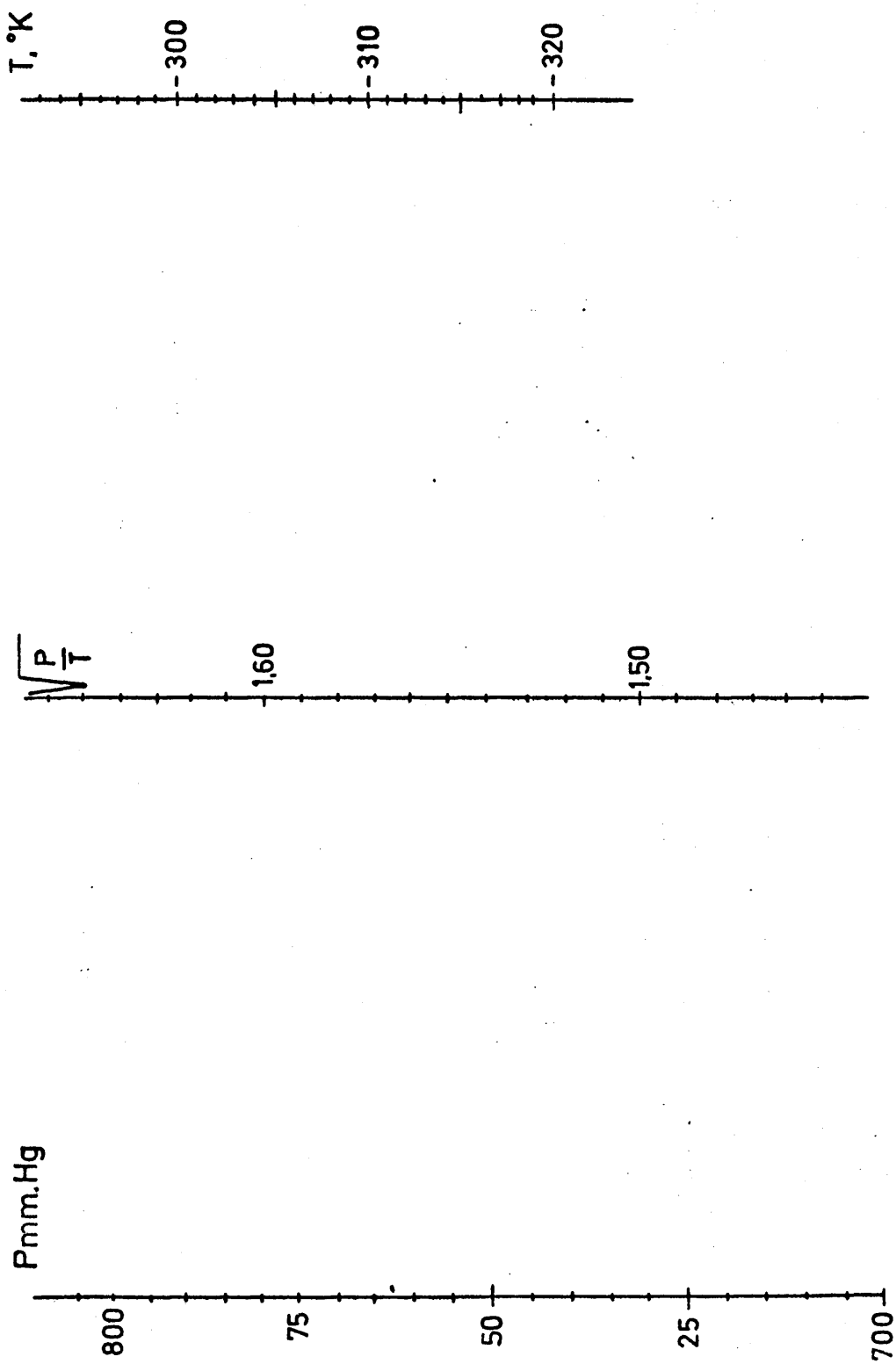


Figura 9.12
ABACO PARA CALCULAR $\sqrt{P/T}$

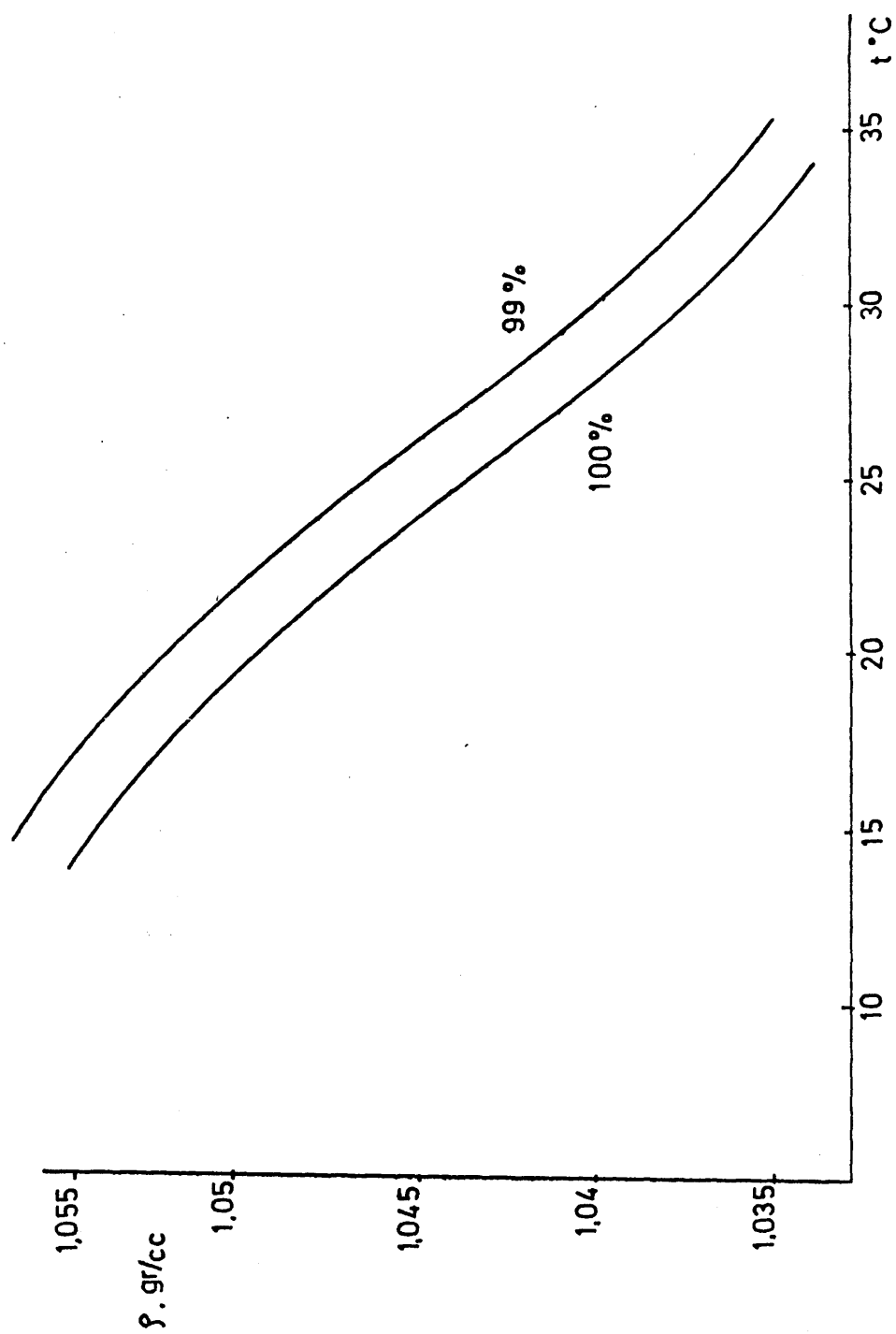


Figura 9.13
DENSIDAD DEL ACIDO ACETICO

v) *Presión media en el lecho*

La sobrepresión debida a la altura de agua en los dos colectores fue:

$$\frac{(5)(2)}{(13,6)} = 7 \text{ mm de Hg.}$$

por tanto la caída de presión debida al lecho catalítico será $12 - 7 = 5$ mm de Hg y la presión media:

$$P_m = 725 - (5/2) = 722,5 \text{ mm de Hg}$$

vi) *Cálculo de los rendimientos*

$$n_N = \frac{124,2}{223,5} = 0,559$$

$$n_M = \frac{46,27}{223,5} = 0,207$$

$$n_A = \frac{52,27}{223,5} = 0,233$$

$$n_N + n_M + n_A = 0,999$$

9.3.1.3 Precisión de los resultados experimentales; cálculo de errores

i) *Error en la determinación de los productos de reacción.*

Se evaluó la precisión de los métodos analíticos mediante pruebas en blanco con cantidades conocidas. Tenien-

do en cuenta las desviaciones experimentales, los valores obtenidos son:

a) Amoniaco libre

Error relativo máximo 1,5%

b) Acido acético total (por hidrólisis)

Error relativo máximo 2 %

c) Acetonitrilo

Error relativo máximo 2 %

d) Acetamida

Error relativo máximo 3 %

e) Acido acético no reaccionado

Error relativo máximo 4 %

ii) Error relativo en la determinación del ácido acético alimentado.

Puesto que en todos los experimentos se alimentó una cantidad próxima a los 12,5 cc. de ácido y que la lectura de la bureta tiene un error absoluto máximo de $\pm 0,05$ cc, el error relativo máximo será:

$$\frac{2 \cdot 0,05}{12,5} \cdot 100 = 0,8\%$$

iii) Error relativo en la determinación de los rendimientos.

Los rendimientos se calculan dividiendo los moles de un producto por los moles de ácido acético total alimentado. Siendo el error relativo de un cociente la suma de los errores relativos de dividendo y divisor, los errores de los rendimientos serán:

$$\text{Acetonitrilo : } \epsilon_r = 2 + 0,8 = 2,8 \%$$

$$\text{Acetamida : } \epsilon_r = 3 + 0,8 = 3,8 \%$$

$$\text{Acido acético no reaccionado : } \epsilon_r = 4 + 0,8 = 4,8 \%$$

iv) Error relativo en la determinación de la razón M/A

El catalizador se pesó en un pesasustancias cerrado con una precisión de 1 cg. Por ello el error relativo cometido en M será como máximo $0,01/3,3 \approx 0,3\%$ (masa mínima de catalizador, 3,3 g). Como el error cometido en la medida del tiempo es despreciable, el error total cometido en la medida de M/A será:

$$\epsilon_r = 0,3 + 2 = 2,3\%$$

v) Error relativo en la determinación de la relación molar.

El error relativo cometido en el cálculo del ácido acético alimentado es del 2%, (se considera el valor máximo del mismo). El error relativo cometido en la determinación del caudal de amoniaco por el calibrado del diafragma medidor puede cifrarse en 2,5% (deducido al comparar valores extraídos de la gráfica con los obtenidos por análisis volumétrico), por lo que el

error total cometido en la determinación de la relación molar es 4,5%.

vi) *Error cometido en la determinación de la temperatura.*

El error absoluto máximo fue $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$.

9.3.2 Cálculo de las presiones parciales en el reactor

Por tratarse de un reactor integral se supondrá que la presión de un componente en el lecho es igual a la presión existente a la salida del reactor.

Se tomará como base de cálculo un mol de ácido acético alimentado. Cuando se produce la reacción, y teniendo en cuenta la estequiometría de la misma, se tendrá:

Moles de ácido acético :	n_A
Moles de amoníaco :	$R_m - n_M - n_N$
Moles de agua :	$n_M + 2 \cdot n_N$
Moles de acetamida :	n_N
Moles de acetonitrilo :	n_N
Moles totales :	$R_m + n_A + n_M + 2n_N$

y como, con un error relativo menor que el 6%, se cumple que

$$n_A + n_M + n_N = 1.0$$

se tiene que el número de moles totales es $R_m + n_N + 1,0$.

La presión media experimental osciló entre 702 y 721 y de todos los experimentos sólo tres se realizaron por debajo de 709 mm. Por ello, si se toma como presión media 715 mm. de Hg, se comete un error máximo del 1,8%, aceptable si se con-

sidera la simplificación que introduce en los cálculos y que el error cometido en el cálculo de la presión parcial es mayor a causa de los errores experimentales.

Las presiones parciales se han obtenido aplicando la ley de Dalton con una presión total media de 715 mm de Hg, equivalente a 0,94 atm.

9.3.3 Cálculo de las velocidades netas de aparición y desaparición de reaccionantes y productos

La velocidad neta de aparición o desaparición de un compuesto X, viene dada por

$$r_x^* = \frac{dn_x}{d(M/A)} \quad |9.6|$$

en función del rendimiento, 0

$$r_x = \frac{dp_x}{d(M/A)} \quad |9.7|$$

en función de las presiones parciales.

r_x puede calcularse a partir de r_x^* (pendiente de las curvas de aparición o desaparición del producto en cuestión) sustituyendo p por su valor,

$$p_x = \frac{n_x}{n_t} p_t = \frac{n_x}{R_m + 1 + n_N} p_t$$

en la ecuación |9.7|. Derivando esta expresión:

$$r_x = \frac{d\left(\frac{n_x}{R_m+1+n_N}\right) P_t}{d(M/A)} = \frac{P_t}{(R_m+1+n_N)^2} \left[\frac{dn_x}{d(M/A)} \cdot (R_m+1+n_N) - n_x \cdot \frac{dn_N}{d(M/A)} \right]$$

$$\therefore r_x = \frac{P_t}{(R_m+1+n_N)^2} \left[r_x^* (R_m+1+n_N) - n_x \cdot r_N^* \right]$$

Para el estudio cinético es conveniente utilizar la velocidad de reacción en función de la presión parcial, es decir r_x .

Para determinar las pendientes r_x^* caben dos métodos: la medida directa de la tangente a la curva, difícil por lo general, o el ajuste de los puntos experimentales a una función matemática que luego pueda derivarse analíticamente.

A tal fin se probaron ajustes con funciones constituidas por polinomios o cocientes de polinomios. Los tipos probados fueron:

$$a) \quad y = ax + bx^2$$

$$b) \quad y = ax + bx^2 + cx^3$$

$$c) \quad y = ax + bx^2 + cx^3 + dx^4$$

$$d) \quad y = \frac{1 + bx}{1 + cx}$$

$$e) \quad y = \frac{ax}{b + x}$$

$$f) \quad y = \frac{ax}{(1 + cx)^2}$$

$$g) \quad y = \frac{ax + bx^2}{(1 + cx^2)}$$

Los tres primeros se ajustaron por un método de mínimos cuadrados con auxilio de un ordenador IBM 7090, no obteniéndose resultados satisfactorios; el polinomio de segundo grado se alejó mucho de los puntos experimentales; los de tercer y cuarto grados ajustaban mejor los datos pero presentaron máximos y mínimos intermedios, por lo que se desecharon ya que era imposible obtener pendientes correctas.

La ecuación e) se transformó en:

$$\frac{x}{y} = \frac{b}{a} + \frac{x}{a}$$

que es la ecuación de una recta que se puede ajustar fácilmente por mínimos cuadrados. Esta ecuación pasa por $y = 0$ para $x = 0$ y no presenta máximos, por lo que sólo es aplicable a la curva de aparición de acetonitrilo. El ajuste obtenido no fue satisfactorio.

El cociente de polinomios g) sería especialmente útil para el ajuste de la curva de aparición de acetamida, ya que pasa por $y = 0$ para $x = 0$, presenta un máximo y tiene asíntota horizontal, condiciones todas de la curva de distribución de acetamida.

Para el ajuste de esta ecuación no se pudo utilizar un método de mínimos cuadrados, por lo que se utilizó un método de diferencias finitas (47), con la condición de que al sumar las desviaciones de dos puntos consecutivos se anularan:

$$\Delta_i + \Delta_{i+1} = 0$$

Al realizar el ajuste se planteó un sistema de tres ecuaciones, que se obtuvo expresando la ecuación de la forma:

$$y (1 + cx)^2 = ax + bx^2$$

y aplicándola a los seis puntos experimentales de cada curva y sumando dos a dos.

Resuelto el sistema con ayuda del ordenador se obtenían valores de a, b y c. Los ajustes obtenidos fueron satisfactorios. Sin embargo, las curvas a 420 y 450°C, que presentan el máximo a valores de M/A muy bajos daban sistemáticamente valores imaginarios para c. Por ello se desechó el método y se prefirió medir en todas las curvas la pendiente directamente. Para ello se utilizó sobre la curva trazada por los puntos experimentales un derivímetro A. Ott de reflexión que daba el ángulo de la pendiente con precisión de dos décimas de grado.

9.3.3.1 Aparición de acetonitrilo

La forma de la curva, que pasa por el origen, presenta una inflexión a M/A bajo y tiende a un valor asintótico, responde a un polinomio del tipo

$$y = \frac{ax}{(1 + cx)^2}$$

con dos constantes, a y c. Este polinomio se ajustó a los datos experimentales por un método de diferencias finitas, obteniéndose valores satisfactorios en todos los casos.

La Tabla 9.5 da los valores de a y c para las distintas curvas de distribución, obtenidos con ayuda del programa tabulado en la Figura 9.14. La gráfica 9.15 compara los resultados obtenidos en el ajuste con los resultados experimentales para la relación 1,5 y a 400°C, como ejemplo.

\$JOB MDC111 JSS B902012 AJUSTE ACETONITRIL0 JSS-TD

\$EXECUTE IBJOB

\$IBJOB

\$IBFTC ACETON

DIMENSION XA(150),X(150),IXPT(150),TEMP(150),XM(150),XN
1(150),R(150),XC(150),YCAL(150),YPRIM(150)

DO 56 J=1,18

READ(5,101)(IXPT(I),TEMP(I),PI(I),X(I),R(I),XN(I),XM(I),
1XA(I), I=1,6)

B1=0.

B2=0.

B3=0.

B4=0.

B5=0.

B6=0.

B7=0.

B8=0.

DO 86 I=1,3

B1=B1+XN(I)

B2=B2+2.*X(I)*XN(I)

B3=B3+XN(I)*X(I)**2

B4=B4-X(I)

B5=B5+XN(I+3)

B6=B6+2.*X(I+3)*XN(I+3)

B7=B7+XN(I+3)*X(I+3)**2

86 B8=B8-X(I+3)

G1=B3/B4-B7/B8

G2=B2/B4-B6/B8

G3=B1/B4-B5/B8

H=G2**2-4.*G1*G3

F=SQRT(ABS(H))

IF (H.LT.0.) GO TO 21

H=(G2+SIGN(F,G2))

C1=-H/(2.*G1)

A1=-(B1+C1*B2+C1**2*B3)/B4

```

DO 57 I=1,50
V=FLOAT(I)
XC(I)=V*5.
YCAL(I)=A1*XC(I)/(1.+C1*XC(I))**2
YPRIM(I)=(A1*(1.-C1+XC(I)))/(1.+C1*XC(I))**3
57 CONTINUE
WRITE (6,201)
WRITE (6,202)XC(I),YCAL(I),YPRIM(I),IXPT(I),X(I),XN(I),A1,B1,
1C1
WRITE (6,203)(XC(I),YCAL(I),YPRIM(I),IXPT(I),X(I),XN(I),I=2,
16)
WRITE (6,204)(XC(I),YCAL(I),YPRIM(I),I=7,50)
30 C2=-G3/H*2.
A2=-(B1+C2*B2+C2**2*B3)/B4
DO 58 I=1,50
V=FLOAT(I)
XC(I)=V*5.
YCAL(I)=A2*XC(I)/(1.+C2*XC(I))**2
YPRIM(I)=(A2*(1.-C2*XC(I)))/(1.+C2*XC(I))**3
58 CONTINUE
WRITE (6,201)
WRITE (6,202)XC(I),YCAL(I),YPRIM(I),IXPT(I),X(I),XN(I),A2,B2,
1C2
WRITE (6,203)(XC(I),YCAL(I),YPRIM(I),IXPT(I),X(I),XN(I),I=2,
16)

```

Figura 9.14 Programa para ajustar las curvas
de aparición de acetonitrilo

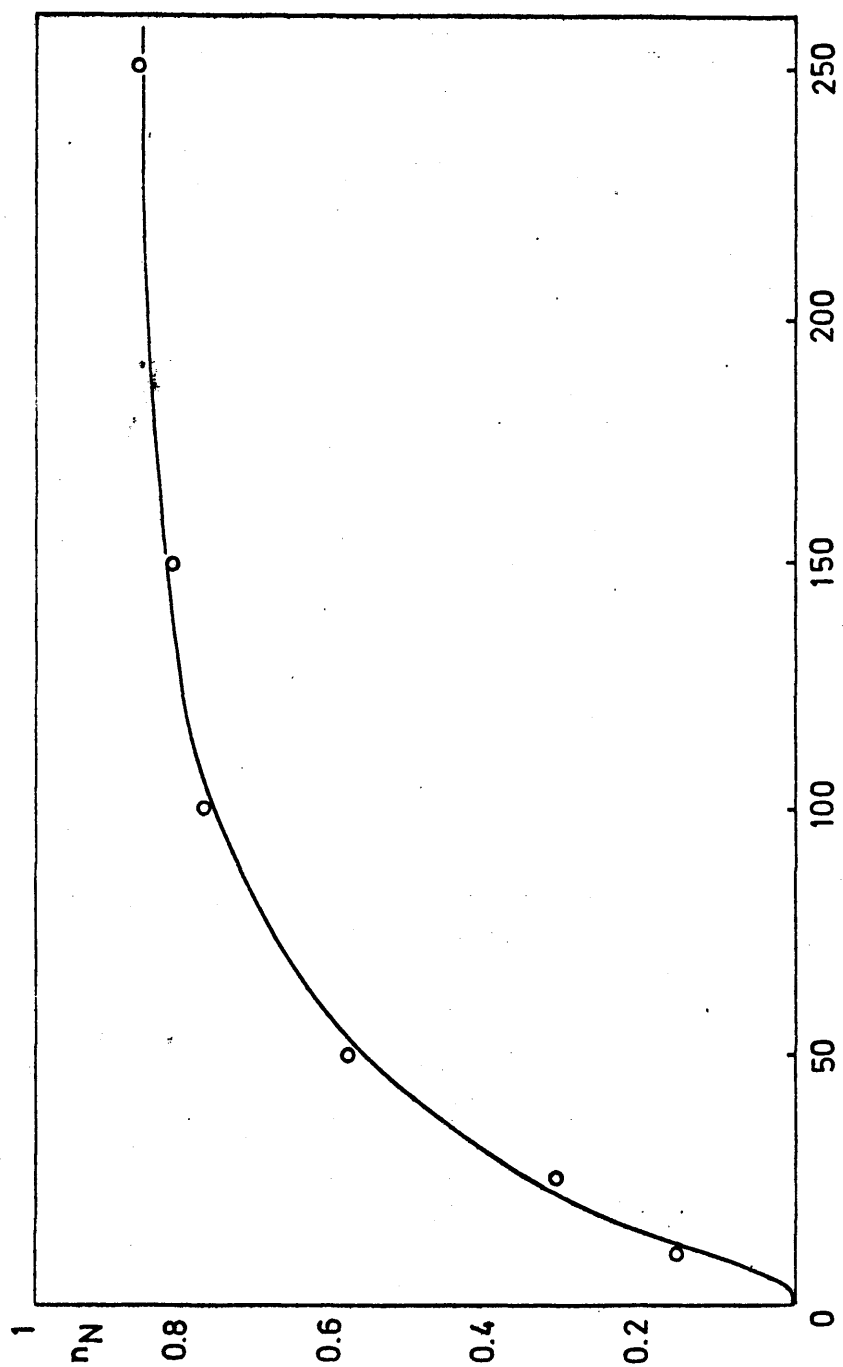


Figura 9.15
AJUSTE DE UNA CURVA DE DISTRIBUCION DE ACETONITRILLO

A partir de los valores de a y c se calcularon los valores de la primera derivada en los puntos experimentales.

$$y' = \frac{a(1 - cx)}{(1 + cx)^3}$$

Las pendientes medidas con el derivímetro sobre la curva trazada sobre los puntos experimentales coincidieron razonablemente con los valores calculados, que son los que se utilizaron en el estudio cinético.

9.3.3.2 Desaparición de ácido acético

Los datos experimentales se ajustaron a una ecuación

$$y = \frac{1 + bx}{1 + cx}$$

de forma totalmente similar al acetonitrilo con el programa indicado en la Figura 9.16. Los valores de b y c se han tabulado en la Tabla 9.6, habiéndose representado en la gráfica 9.17 una de las curvas ajustadas junto a los datos experimentales para relación molar 4,0 y 420°C.

En este caso, la primera derivada vale:

$$y' = \frac{b - c}{(1 + cx)^2}$$

```

$JOB      MDCI11 JSS B902012 AJUSTE ACETATO AMONICO- JSS-TO
$EXECUTE  IBJOB
$IBJOB
$IBFTC AMONIC
C PROGRAMA PARA AJUSTAR LAS CURVAS DE DESAPARICION DE ACETATO
C AMONICO A UNA ECUACION  $Y=(1+B*X)/(1+C*X)$  Y CALCULAR LA PEN-
C DIENTE,  $(B-C)/(1+C*X)**2$ 
      DIMENSION XA(150),X(150),IXPT(150),TEMP(150),PI(150),XM
      1(150),XN(150),R(150),XC(150),YCAL(150),YPRIM(150)
      DO 56 J=1,18
      READ(5,101)(IXPT(I),TEMP(I),PI(I),X(I),R(I),XN(I),XM(I)
      1,XA(I), I=1,6)
      A1=0.
      A2=0.
      A3=0.
      A4=0.
      A5=0.
      A6=0.
      DO 57 I=1,3
      A1=A1+XA(I)
      A2=A2+XA(I)*X(I)
      A3=A3-X(I)
      A4=A4+XA(I+3)
      A5=A5+XA(I+3)*X(I+3)
57  A6=A6-X(I+3)
      A1=A1-3.
      A4=A4-3.
      B=(A1*A5-A4*A2)/(A6*A2-A3*A5)
      C=-(A3*B+A1)/A2
      DO 24 I=1,50
      T=FLOAT(I)
      XC(I)=5.*T
      YCAL(I)=(1.+B*XC(I))/(1.+C*XC(I))
24  YPRIM(I)=(B-C)/(1.+C*XC(I))**2
      WRITE (6,201)
      WRITE (6,202)XC(I),YCAL(I),YPRIM(I),IXPT(I),X(I),XA(I),
      1B,C

```

```

      WRITE (6,203)(XC(I),YCAL(I),YPRIM(I),IXPT(I),X(I),XA(I)
1,I=2,6)
      WRITE (6,204)(XC(I),YCAL(I),YPRIM(I),I=7,50)
56 CONTINUE
201 FORMAT (1H1,3X,3HM/A,7X,4HYCAL,5X,9HPENDIENTE,5X,4HEXPT
1,7X,3HM/A,6X,2HXA,12X,1HB,12X,1HC///)
202 FORMAT (F7.1,F11.4,F13.6,I9,F11.1,F9.4,2F15.7)
203 FORMAT (F7.1,F11.4,F13.6,I9,F11.1,F9.4)
204 FORMAT (F7.1,F11.4,F13.6)
101 FORMAT (I4,F8.1,F7.3,F7.2,F6.3,3F7.4)
      STOP
      END

```

Figura 9.15. Programa para ajustar las curvas de desaparición de ácido acético.

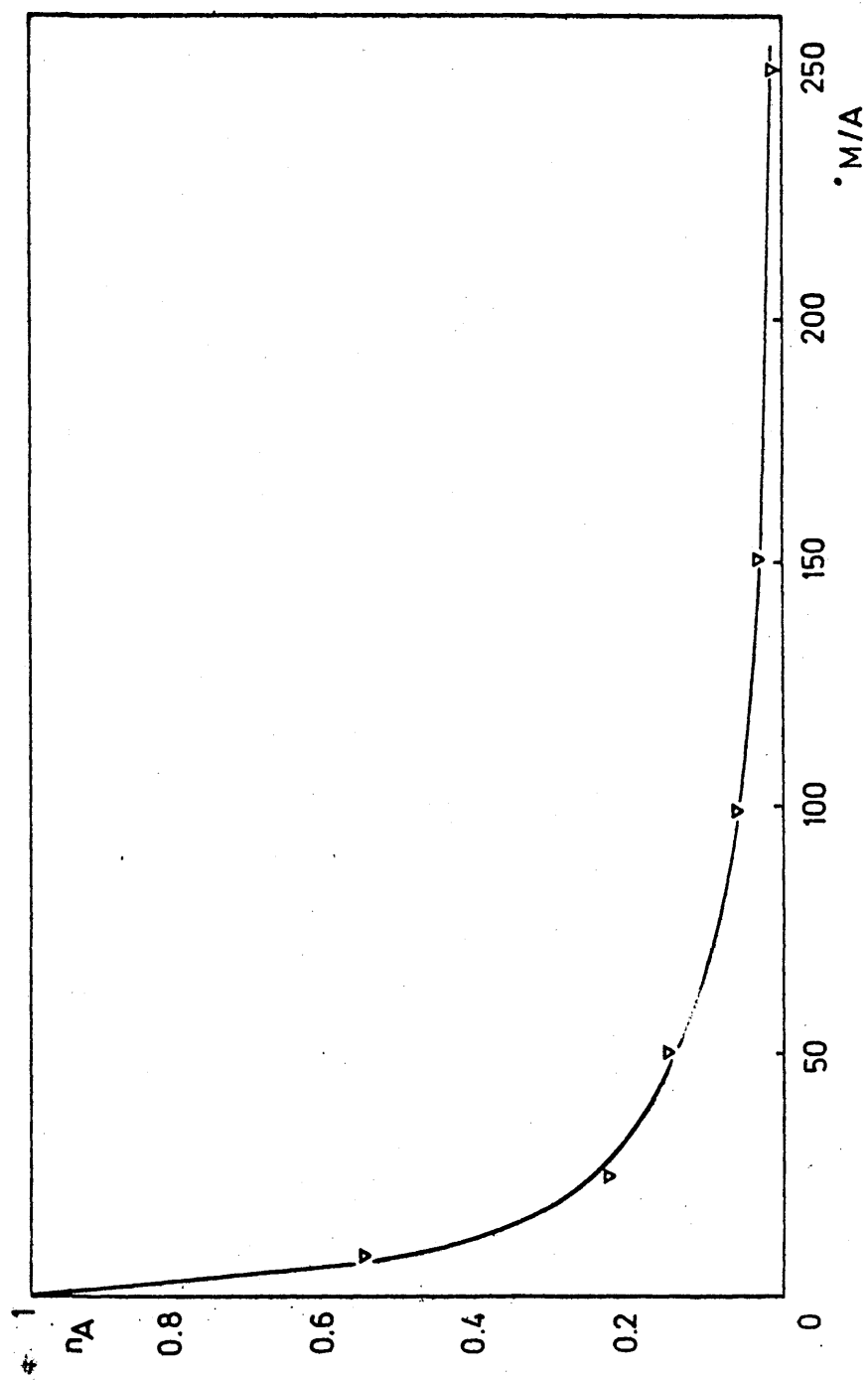


Figura 9.17
AJUSTE DE UNA CURVA DE DISTRIBUCION DE ACIDO ACETICO

TABLA 9.5

Ajuste de las curvas de rendimiento de acetonitrilo

Temperatura	Relación molar	a.10 ³	c.10 ³
400	1,5	17,491	5,085
400	2,5	18,014	4,9186
400	4,0	19,407	5,4399
420	1,5	24,378	6,3015
420	2,5	26,795	6,7998
420	4,0	26,642	6,706
450	1,5	35,289	8,406
450	2,5	39,302	9,1779
450	4,0	40,527	9,4057

TABLA 9.6

Ajuste de las curvas de desaparición de ácido acético

Temperatura	Relación molar	b.10 ³	c.10 ²
400	1,5	-1,0805	4,7837
400	2,5	-1,7468	5,8516
400	4,0	-1,8819	6,4876
420	1,5	-2,7289	6,4892
420	2,5	-8,0781	8,9095
420	4,0	-2,6620	9,5214
450	1,5	-5,1348	10,3698
450	2,5	-4,6168	16,9260
450	4,0	-4,4570	18,9493

9.4 ESTUDIO TERMODINAMICO

9.4.1 Deducción de las constantes termodinámicas

9.4.1.1 Acido acético

Calor específico. Método de contribución de grupos de Anderson, Beyer y Watson (48).

$$c_p = 10,22 + 2,475 \cdot 10^{-2} \cdot T - 0,442 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

Entalpía de formación (49).

$$(\Delta H_f)_{298} = -104,72 \text{ Kcal/mol-gr}$$

Energía libre, standard o normal, de formación. Método de van Krevelen (50):

$$\Delta F_f^\circ = -109,33 + 5,08 (T/100) \quad (300-600^\circ\text{K})$$

$$\Delta F_f^\circ = -101,14 + 5,37 (T/100) \quad (600-1500^\circ\text{K})$$

Este método se ha comprobado con un valor experimental a 298°K (49) con un error menor del 0,4%.

Entropía (51):

$$S_{298}^\circ = 67,5 \text{ cal/mol-gr } ^\circ\text{K}$$

9.4.1.2 Amoníaco

Calor específico (48):

$$c_p = 6,5846 + 0,6125 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0,23663 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1,5981 \cdot 10^{-9} T^3$$

Entalpía de formación (49):

$$(\Delta H_f)_{298} = - 10,96 \text{ Kcal/mol-gr}$$

Energía libre normal de formación. Método de van Krevelen (50):

$$\Delta F_f^\circ = -11,606 + 2,556 (T/100) \quad (300- 600^\circ\text{K})$$

$$\Delta F_f^\circ = -12,972 + 2,784 (T/100) \quad (600-1600^\circ\text{K})$$

El valor experimental a 298°K es de -3,903 Kcal/mol-gr(49).

Entropía (51):

$$S_{298}^\circ = 46,01 \text{ cal/(molgr.}^\circ\text{K)}$$

9.4.1.3 Acetamida

Calor específico. Método de la contribución de grupos de Anderson, Beyer y Watson (48):

$$c_p = 12,62 + 2,34 \cdot 10^{-2} \cdot T - 3,02 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Entalpía de formación. Método de contribución de grupos de Anderson, Beyer y Watson (48):

$$(\Delta H_f)_{298} = - 58,5 \text{ Kcal/mol-gr}$$

Energía libre de formación. No se puede aplicar el método de contribución de grupos, ya que se basa en la relación $\Delta F_f^\circ = \Delta H_f - T \Delta S_f$ y no existen datos para conocer el valor de ΔS_f en el grupo de la formamida.

El único dato conocido es la energía libre de formación de la formamida, $(\Delta F_f^\circ)_{298} = -36,60 \text{ Kcal/mol-gr (49)}$.

Se ha aplicado el método de van Krevelen de la siguiente forma:

	A	B.10 ⁻²
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{O} = \text{C} - \text{OH} \\ \\ - (\text{OH} -) \\ - \text{NH}_2 \\ - \text{CH}_3 \end{array} \right.$	$\begin{array}{r} -98,39 \\ 41,56 \\ 2,82 \\ -10,943 \\ \hline -64,95 \end{array}$	$\begin{array}{r} 2,86 \\ -1,28 \\ 2,71 \\ 2,215 \\ \hline 6,5 \end{array}$

y por tanto:

$$\Delta F_f^\circ = -64,95 + 6,5 (T/100)$$

Este método se ha aplicado a la formamida y se ha obtenido un valor de 36,6, bastante concordante con el citado, si se tiene en cuenta que la estimación de energías libres implica siempre un error considerable.

Entropía (51):

$$S_{298}^\circ = 69,10 \text{ cal/(mol-gr.}^\circ\text{K)}$$

9.4.1.4 Agua

Calor específico (48):

$$c_p = 7,700 + 0,04594 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0,2521 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,8587 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$$

Entalpía de formación (49):

$$(\Delta H_f)_{298} = -57,799 \text{ Kcal/mol-gr}$$

170

Energía libre de formación. Ecuaciones de van Krevelen (50):

$$\Delta F_f^\circ = -58,076 + 1,154 \cdot 10^{-2} \cdot T \quad (300-600^\circ\text{K})$$

$$\Delta F_f^\circ = -59,138 + 1,316 \cdot 10^{-2} \cdot T \quad (300-1500^\circ\text{K})$$

Entropía (51):

$$S_{298}^\circ = 45,106 \text{ cal}/(\text{mol-gr} \cdot ^\circ\text{K})$$

9.4.1.5 Acetonitrilo

Calor específico (48):

$$c_p = 5,09 + 1,7634 \cdot 10^{-2} \cdot T - 0,9111 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

Entalpía de formación (49):

$$(\Delta H_f)_{298} = 19,81 \text{ Kcal/mol-gr}$$

Energía libre de formación. Método de van Krevelen (50):

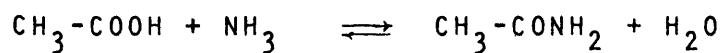
$$\Delta F_f^\circ = 19,81 + 1,495 \cdot (T/100) \quad (300-2000^\circ\text{K})$$

Entropía (51):

$$S_{298}^\circ = 58,18 \text{ cal}/(\text{molgr} \cdot ^\circ\text{K})$$

9.4.2 Cálculo de la variación de entalpía a T °K

Reacción_1.



Aplicando la ley de Kirchoff:

$$\Delta H_r^T = (\Delta H_r)_{298} + \int_{298}^T (\sum c_{p\text{prod}} - \sum c_{p\text{reac}}) dT \quad |9.8|$$

y teniendo en cuenta que:

$$(\Delta H_r)_{298} = \sum (\Delta H_{f_p})_{298} - \sum (\Delta H_{f_R})_{298}$$

para esta reacción:

$$(\Delta H_r)_{298} = -58,5 - 57,79 - (-104,72 - 10,96) = 0,61 \text{ Kcal/mol}$$

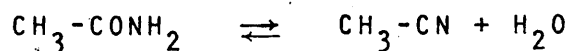
y aplicando la ecuación |9.8| se tiene:

$$\Delta H_r^T = -1335 + 3,52.T - 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 5,1 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 \text{ cal/mol}$$

$$\text{a } 600^\circ\text{K } (327^\circ\text{C}) \quad \Delta H_r = 0,4 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{a } 700^\circ\text{K } (427^\circ\text{C}) \quad \Delta H_r = 0,7 \text{ Kcal/mol}$$

Reacción_2.



$$(\Delta H_r)_{298} = 10,81 - 57,799 - (-58,95) = 20,5 \text{ Kcal/mol}$$

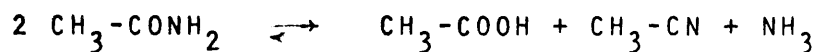
y aplicando la ecuación |9.6|:

$$\Delta H_r^T = 18200 + 0,17.T + 2,45.10^{-2}.T^2 - 0,321.10^{-5}.T^3 \text{ cal/molgr}$$

$$\text{a } 600^\circ\text{K } (327^\circ\text{C}) \quad \Delta H_r = 25,2 \text{ Kcal/molgr}$$

$$\text{a } 700^\circ\text{K } (427^\circ\text{C}) \quad \Delta H_r = 28,2 \text{ Kcal/molgr}$$

Reacción_3.



$$(\Delta H_r)_{298} = -104,7 + 19,81 - 10,96 - 2.(-58,5) = 21,13 \text{ Kcal/mol}$$

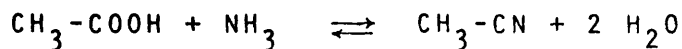
aplicando la ecuación |9.6|:

$$\Delta H_r^T = 21130 - 3,35.T + 0,585.10^{-2}.T^2 - 0,171.10^{-5}.T^3 \text{ cal/mol}$$

$$\text{a } 600^\circ\text{K } (327^\circ\text{C}) \quad \Delta H_r = 20,83 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{a } 700^\circ\text{K } (427^\circ\text{C}) \quad \Delta H_r = 21,13 \text{ Kcal/mol}$$

Reacción_4.



Es suma de las reacciones 1 y 2, y por tanto:

$$\text{a } 600^\circ\text{K } (327^\circ\text{C}) \quad \Delta H_r = 25,6 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{a } 700^\circ\text{K } (427^\circ\text{C}) \quad \Delta H_r = 28,9 \text{ Kcal/mol}$$

TABLA 9.7

Propiedades físicas de reaccionantes y productos (52)

	Propiedades críticas			Temperatura normal de ebullición	Peso molecular	Coeficiente de compresibilidad a 400°
	T _c	P _c	V _c			
Acido acético	594,8	57,1	171,0	118	60,05	0,99
Amoniaco	405	412,5	72,5	-33,3	17,01	0,99
Agua	647	218,3	56	100	18,00	0,99
Acetamida	760*	60*		222	56,02	0,99
Acetonitrilo	548	47,7	173	31,5	41,01	0,99
	°C	atm.	cc/mol	°C		

* Estimado por el método de Lyndersen (52).

9.4.3 Cálculo de la variación de energía libre a T °K

Se sigue el método de cálculo indicado en (48).

Reacción_1.

$$(\Delta H_r)_{298} = -0,620 \text{ Kcal/mol} = -620 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta a = 12,62 + 7,7 - 10,22 - 6,58 = 3,52$$

$$\Delta b = (2,34 + 0,046 - (2,475 + 0,612)) \cdot 10^{-2} = -0,701 \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta c = [0,2521 - 0,302 - (-0,444 + 0,237)] \cdot 10^{-5} = 0,1571 \cdot 10^{-5}$$

$$I_H = (\Delta H_r)_{298} - \Delta a(298) - \frac{\Delta b}{2} (298)^2 - \frac{\Delta c}{3} (298)^3 = -126,6$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 69,10 + 45,11 - 46,01 - 67,5 = 0,7 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$$

$$\begin{aligned} I_S &= \Delta S_{298}^\circ - \Delta a (2,302) \log 298 - \Delta b (298) - \frac{\Delta c}{2} (298)^2 = \\ &= -17,33 \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta F^\circ}{T} = \frac{I_H}{T} - \Delta a \cdot \ln T - \frac{\Delta b}{2} T - \frac{\Delta c}{6} T^2 + (\Delta a - I_S)$$

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ &= -126,6 - 3,52 \cdot T \cdot \ln T + 0,35 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 0,026 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + \\ &+ 20,85 T \end{aligned}$$

$$\text{a } 600^\circ\text{K } (327^\circ\text{C}) \quad \Delta F^\circ = 200 \text{ cal/molgr} \rightarrow K = 0,85$$

$$\text{a } 650^\circ\text{K } (377^\circ\text{C}) \quad \Delta F^\circ = -50 \text{ cal/molgr} \rightarrow K = 1,06$$

$$\text{a } 700^\circ\text{K } (427^\circ\text{C}) \quad \Delta F^\circ = -50 \text{ cal/molgr} \rightarrow K = 1,06$$

$$\text{a } 750^\circ\text{K } (477^\circ\text{C}) \quad \Delta F^\circ = -50 \text{ cal/molgr} \rightarrow K = 1,06$$

Reacción_2.

$$(\Delta H_r)_{298} = 19,81 - 57,799 - (-58,5) = 20,51$$

$$\Delta a = 7,70 + 5,09 - 12,62 = 0,09$$

$$\Delta b = (2,763 + 0,046 - 2,34) \cdot 10^{-2} = 0,46 \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta c = (0,2521 - 0,9111 + 0,302) \cdot 10^{-5} = 0,357 \cdot 10^{-5}$$

$$I_H = 20510 - (0,09)(298) - 0,23 \cdot 10^{-2} \cdot (298)^2 - \\ - (0,119)(10^{-5})(298)^3 = 20300$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 45,11 + 58,18 - 69,10 = 34,10$$

$$I_S = \Delta S_{298}^{\circ} - \Delta a(2,303) \log 298 - \Delta b(298) - \\ - \frac{\Delta c}{2} (298)^2 = 32,10$$

$$\Delta F^{\circ} = 20300 - (0,207) \cdot T \cdot \log T - 2,3 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - \\ - 6,0 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 32,0 \cdot T$$

$$a \ 600^{\circ}K \ (327^{\circ}C) \quad \Delta F^{\circ} = - 300 \text{ cal/molgr}$$

$$a \ 650^{\circ}K \ (377^{\circ}C) \quad \Delta F^{\circ} = - 2000 \text{ cal/molgr}$$

$$a \ 700^{\circ}K \ (427^{\circ}C) \quad \Delta F^{\circ} = - 3900 \text{ cal/molgr}$$

$$a \ 750^{\circ}K \ (477^{\circ}C) \quad \Delta F^{\circ} = - 5600 \text{ cal/molgr}$$

Reacción_3.

$$(\Delta H_r)_{298} = 19,81 - 104,7 - 10,96 - 2 \cdot (-58,5) = 21,13 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta a = 5,09 + 10,22 + 6,58 - 2 \cdot (12,62) = - 3,35$$

$$\Delta b = [2,475 + 2,763 + 0,612 - 2(2,34)] \cdot 10^{-2} = 1,17 \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta c = [-0,9911 - 0,444 + 0,237 - 2(-0,302)] \cdot 10^{-5} =$$

$$= -0,514 \cdot 10^{-5}$$

$$I_H = 21650 \text{ cal/molgr}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 58,18 + 67,5 + 46,01 - 2(69,1) = 33,49$$

$$I_S = 49,08$$

$$\Delta F^\circ = 21659 + 3,35 \cdot T \cdot \ln T = 0,58 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 8,5 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 52,43 \cdot T$$

$$\text{a } 600^\circ\text{K } (327^\circ\text{C}) \quad \Delta F^\circ = 2400 \text{ cal/mol}$$

$$\text{a } 650^\circ\text{K } (377^\circ\text{C}) \quad \Delta F^\circ = -600 \text{ cal/mol}$$

$$\text{a } 700^\circ\text{K } (427^\circ\text{C}) \quad \Delta F^\circ = -2500 \text{ cal/mol}$$

$$\text{a } 750^\circ\text{K } (477^\circ\text{C}) \quad \Delta F^\circ = -4200 \text{ cal/mol}$$

Reacción 4.

Esta reacción es suma de 1 y 2. Por tanto:

$$\text{a } 600^\circ\text{K } (327^\circ\text{C}) \quad \Delta F^\circ = -100 \text{ cal/mol}$$

$$\text{a } 650^\circ\text{K } (377^\circ\text{C}) \quad \Delta F^\circ = -2050 \text{ cal/mol}$$

$$\text{a } 700^\circ\text{K } (427^\circ\text{C}) \quad \Delta F^\circ = -3959 \text{ cal/mol}$$

$$\text{a } 750^\circ\text{K } (477^\circ\text{C}) \quad \Delta F^\circ = -5650 \text{ cal/mol}$$

9.5 ESTUDIO CINETICO

9.5.1 Deducción de las ecuaciones de velocidad

Para las siguientes deducciones se utilizará la siguiente nomenclatura:

b representa una constante de equilibrio de adsorción.

K_s representa una constante de reacción superficial.

K representa una constante de equilibrio de la reacción global correspondiente.

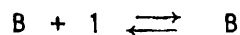
c_x representa la concentración de componente x adsorbido

c_l representa la concentración de centros activos libres

L representa la concentración total de centros activos.

A continuación se deducen las ecuaciones de velocidad para el mecanismo α_1 , cuando controla cada una de las tres etapas químicas.

a) *Control de la adsorción de amoníaco*

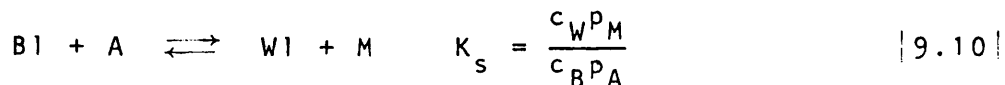


Velocidad neta de esta etapa:

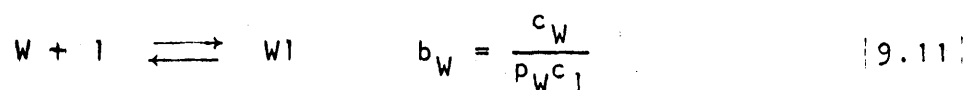
$$r = k \cdot p_B c_l - k' \cdot c_B \quad |9.9|$$

Etapas de equilibrio:

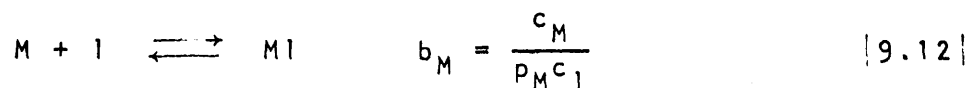
- Reacción superficial:



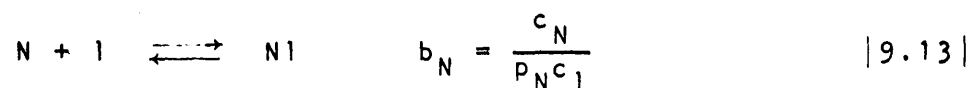
- Desorción de agua:



- Desorción de amida: (suponiendo que se adsorbe en la reacción 2)



- Desorción de nitrilo: (suponiendo que se adsorbe en la reacción 2)



Por otra parte:

$$L = c_1 + c_B + c_M + c_W + c_N \quad |9.14|$$

Despejando de |9.11|, |9.12| y |9.13|:

$$c_W = b_W p_W c_1$$

$$c_M = b_M p_M c_1$$

$$c_N = b_N p_N c_1$$

y despejando c_B en 9.10 y sustituyendo el valor c_W :

$$c_B = \frac{b_W p_W p_M c_1}{K_s \cdot p_A}$$

y sustituyendo en [9.14] y despejando c_1 :

$$c_1 = \frac{L}{(1 + b_M p_M + b_W p_W + b_N p_N + (b_W p_W p_M / K_s \cdot p_A))} \quad [9.15]$$

Sustituyendo en la ecuación [9.16]:

$$r = \frac{[k \cdot p_B - [k' \cdot b_W p_W p_M / (K_s \cdot p_A)]] \cdot L}{[1 + b_M p_M + b_N p_N + b_W p_W + b_W p_W p_M / (K_s p_A)]}$$

y como

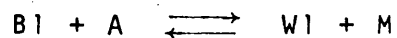
$$k = k' / b_B$$

sacando factor común

$$r = \frac{L \cdot k [p_B - [b_W p_W p_M / (k_s \cdot b_B p_A)]]}{[1 + b_M p_M + b_N p_N + b_W p_W + b_W p_W p_M / (K_s p_A)]} =$$

$$= \frac{k \cdot L [p_B - [p_W p_M / (K \cdot p_A)]]}{[1 + b_M p_M + b_N p_N + b_W p_W + b_W p_W p_M / (K_s p_A)]} \quad [9.16]$$

b) Control de la reacción superficial



Velocidad de esta etapa

$$r = k \cdot c_B \cdot p_A - k' \cdot c_W \cdot p_M \quad [9.17]$$

Etapas de equilibrio:

- Adsorción de amoniaco:



- Desorción de agua:



- Desorción de amida:



- Desorción de nitrilo:



Por otra parte

$$L = c_l + c_W + c_M + c_B + c_N$$

y sustituyendo

$$c_l = \frac{L}{[1 + b_B p_B + b_W p_W + p_M b_M + b_N p_N]} \quad |9.11|$$

Sustituyendo |9.18| en |9.17|:

$$r = \frac{[k \cdot b_B p_B p_A - k' \cdot b_W p_W p_M] L}{[1 + b_B p_B + b_W p_W + b_M p_M + b_N p_N]}$$

y teniendo en cuenta que

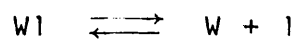
$$k = K_s \cdot k'$$

y que

$$b_W / (b_B K_s) = 1/K$$

$$r = \frac{k \cdot b_B \cdot L [p_A p_B - (p_W p_M / K)]}{[1 + b_B p_B + b_W p_W + b_M p_M + b_N p_N]} \quad |9.19|$$

c) Control de la desorción de agua

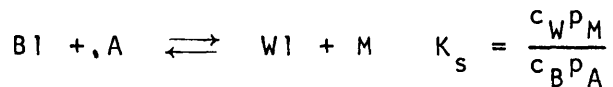


Velocidad de esta etapa

$$r = k \cdot c_W - k' \cdot p_W c_l \quad |9.20|$$

Etapas de equilibrio:

- Adsorción de amoníaco
- Reacción superficial:



- Desorción de amida
- Desorción de nitrilo

No se han repetido aquellas etapas en equilibrio que ya se han escrito previamente.

En este caso

$$c_W = K_s b_B (p_A p_B / p_M)$$

Sustituyendo de análoga forma en L, despejando c_1 y sustituyendo este valor en la fórmula 9.20 se llega a

$$r = \frac{L[k \cdot K_s \cdot b_B p_A p_B / p_M - k' p_W]}{[1 + b_B p_B + K_s b_B (p_A p_B / p_M) + b_M p_M + b_N p_N]}$$

y teniendo en cuenta que

$$k \cdot b_W = k'$$

y que

$$K = K_s \cdot b_B / b_W$$

queda

$$r = \frac{k K_s \cdot b_B \cdot L [p_A p_B / p_M - p_W / K]}{[1 + b_B p_B + K_s b_B p_A p_B / p_M + b_M p_M + b_N p_N]}$$

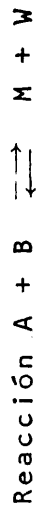
De la misma forma se deducen las ecuaciones para los restantes mecanismos. En la Tabla 9.8 se resumen las ecuaciones deducidas para la reacción 1. En la Tabla 9.9 los correspondientes a la reacción 2 en sus distintos mecanismos.

Para mayor simplicidad todas las constantes que multiplican a la fuerza impulsora en el numerador se han englobado en una sola, k , y también las que multiplican a K_s en el denominador, en una sola K_s .

TABLA 9.8

Ecuaciones de velocidad de reacción

Sistema I



Mecanismo	Etapas controlante	Ecuación	
α_{1a}	Adsorción de amoniaco	$r = \frac{k \cdot [p_B - (p_W p_M) / (K p_A)]}{[1 + b_M p_M + b_N p_N + b_W p_W + K_S \cdot (p_W p_M) / p_A]}$	1
α_{1r}	Reacción superficial	$r = \frac{k \cdot [p_A p_B - (p_W p_M / K)]}{[1 + b_B p_B + b_W p_W + b_M p_M + b_N p_N]}$	2
α_{1d}	Desorción de agua	$r = \frac{k \cdot [(p_A p_B / (K p_M)) - p_W]}{[1 + b_B p_B + k_S \cdot (p_A p_B / p_M) + b_M p_M + b_N p_N]}$	3
α_{2a}	Adsorción de amoniaco	Igual a 1	4

TABLA 9.8 (Continuación)

Mecanismo	Etapas controlantes	Ecuación	
α_{2r}	Reacción superficial	Igual a [2]	[5]
α_{2d}	Desorción de amida	$r = \frac{k \cdot [(p_A p_B / (K \cdot p_W)) - p_M]}{[1 + b_B p_B + K_S \cdot (p_A p_B / p_W) + b_W p_W + b_N p_N]}$	[6]
β_a	Adsorción de amoniaco	$r = \frac{k[p_B - (p_W p_M / K \cdot p_A)]}{[1 + b_M p_M + b_N p_N + b_W p_W + K_S \cdot p_W p_M / p_A]}$	[7]

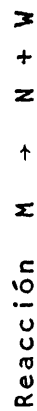
TABLA 9.8 (Continuación)

Mecanismo	Etapas controlantes	Ecuación	
β_r	Reacción superficial	$r = \frac{k[p_A p_B - (p_W p_M / K)]}{[1 + b_B p_B + b_M p_M + b_W p_W + b_N p_N]^2}$	8
β_{dM}	Desorción de amida	$r = \frac{k[(p_A p_B / K \cdot p_W) - p_M]}{[1 + b_B p_B + b_W p_W + b_N p_N + K_S \cdot p_A p_B / p_W]}$	9
β_{dW}	Desorción de agua	$r = \frac{k[(p_A p_B / K \cdot p_M) - p_W]}{[1 + b_B p_B + b_N p_N + b_M p_M + K_S p_A p_B / p_M]}$	10

TABLA 9.9

Ecuaciones de velocidad de reacción

Sistema I



Mecanismo	Etapas controlante	Ecuación
γ	Reacción homogénea	$r = k \left[p_M - \frac{p_N p_W}{K} \right] \quad 1 $
δ_{1a}	Adsorción de amida	$r = \frac{k [p_M - (p_N p_W / K)]}{[1 + b_B p_B + b_W p_W + K_S \cdot p_N p_W]} \quad 2 $
δ_{1r}	Reacción superficial	$r = \frac{k [p_M - (p_N p_W / K)]}{[1 + b_B p_B + b_W p_W + b_M p_M]} \quad 3 $

TABLA 9.9 (Continuación)

Mecanismo	Etapas controlantes	Ecuación	
δ_{1d}	Desorción de agua	$r = \frac{k[(p_M/Kp_N) - p_W]}{[1 + b_B p_B + b_M p_M + K_s \cdot p_M/p_N]}$	4
δ_{2a}	Adsorción de amida	$r = \frac{k[p_M - (p_N p_W/K)]}{[1 + b_B p_B + b_N p_N + K_s \cdot p_N p_W]}$	5
δ_{2r}	Reacción superficial	$r = \frac{k[p_M - (p_N p_W/K)]}{[1 + b_B p_B + b_M p_M + b_N p_N]}$	6
δ_{2d}	Desorción de nitrilo	$r = \frac{k[(p_M/K \cdot p_W) - p_N]}{[1 + b_B p_B + b_M p_M + K_s \cdot p_M/p_W]}$	7

TABLA 9.9 (Continuación)

Mecanismo	Etapas controlante	Ecuación	
ϵ_a	Adsorción de amida	$r = \frac{k[p_M - (p_N p_W / K)]}{[1 + b_B p_B + b_N p_N + b_W p_W + K_S \cdot p_N p_W]}$	8
ϵ_r	Reacción superficial	$r = \frac{k[p_M - (p_N p_W / K)]}{[1 + b_B p_B + b_M p_M + b_W p_W + b_N p_N]^2}$	9
ϵ_{dw}	Desorción de agua	$r = \frac{k[(p_M / K \cdot p_N) - p_W]}{[1 + b_B p_B + b_N p_N + b_M p_M + K_S \cdot p_M / p_N]}$	10
ϵ_{dN}	Desorción de nitrilo	$r = \frac{k[(p_M / K \cdot p_W) - p_N]}{[1 + b_B p_B + b_M p_M + b_W p_W + K_S p_M / p_W]}$	11

9.5.2 Velocidades iniciales de reacción

Modificación de las ecuaciones de velocidad correspondientes al control de las etapas α_{1a} , α_{1r} , α_{2a} , α_{2r} , β_a , β_r

i) α_{1a} . Adsorción de amoníaco

$$r = \frac{k \left[p_B - \frac{p_W p_M}{K p_A} \right]}{\left[1 + b_M p_M + b_N p_N + b_W p_W + K_s \frac{p_W p_M}{p_A} \right]}$$

Haciendo p_M , p_N y $p_W = 0$.

$$r_o = k \cdot p_B$$

y sustituyendo p_B por el producto $\Pi \cdot y_B$:

$$r_o = k \cdot \Pi \cdot y_B = k' y_B \quad |9-21|$$

ii) α_{1r} . Reacción superficial

$$r = \frac{k \left[p_A p_B - \frac{p_W p_M}{K} \right]}{\left[1 + b_B p_B + b_W p_W + b_M p_M + b_N p_N \right]}$$

operando de la misma forma que en i),

$$r_o = \frac{k \cdot p_A p_B}{1 + b_B p_B}$$

y sustituyendo p_A y p_B por sus valores en función de y_A e y_B

$$r_o = \frac{k \cdot \Pi^2 y_A y_B}{1 + b_B \Pi y_B} = \frac{k' \cdot y_A (1 - y_A)}{1 + b' (1 - y_A)} \quad |9-22|$$

(teniendo en cuenta que $y_A + y_B = 1$).

iii) α_{2a} . Adsorción de amoníaco.

Igual que i).

iv) Reacción superficial.

Igual que ii).

v) β_a Adsorción de amoníaco.

Igual que i).

vi) β_r Reacción superficial

$$r = \frac{k \left[p_A p_B - \frac{p_W p_M}{K} \right]}{(1 + b_B p_B + b_M p_M + b_W p_W + b_N p_N)^2}$$

operando en forma análoga a i).

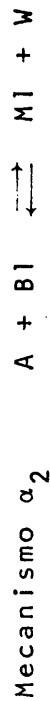
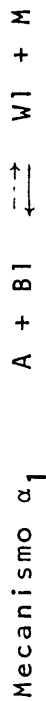
$$r_o = \frac{k \cdot p_A p_B}{(1 + b_B p_B)^2}$$

y sustituyendo p_A y p_B en función de y_A e y_B :

$$r_o = \frac{k \pi^2 y_A y_B}{(1 + b_B \pi y_B)^2} = \frac{k' y_A (1 - y_A)}{[1 + b' (1 - y_A)]^2}$$

TABLA 9.10

Posibilidades comprobadas en los mecanismos más probables de la reacción 1



$$\text{Ecuación } r = \frac{k \left[p_{APB} - \frac{p_M p_W}{K} \right]}{[1 + b_B p_B + b_W p_W]}$$

Control de la reacción superficial

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	Debe dar		Resultados
				Pendiente	Ordenada en el origen	
1	reversi.	1	$-\frac{r_A}{p_M p_W}$	> 0	< 0	curva sigmoidea
2	reversi.	b_B	$-\frac{r_A p_B}{p_M p_W}$	> 0	< 0	satisfactorio
3	reversi.	b_W	$-\frac{r_A}{p_M}$	> 0	< 0	mucha dispersión (sin alineación)
4	irrever.	$1, b_B$	$-\frac{p_A}{r_A}$	> 0	> 0	ordenada en ori- gen negativa

TABLA 9.10 (Continuación)

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultado
5	irrever.	$1, b_W$	$-\frac{P_{APB}}{r_A}$	> 0	> 0	mucho dispersión
6	irrever.	b_B, b_W	$-\frac{P_A}{r_A}$	> 0	> 0	mucho dispersión
7	irrever.	1	$-\frac{r_A}{P_{APB}}$	debe ser constante	debe ser constante	no es constante
8	irrever.	b_B	$-\frac{r_A}{P_A}$	debe ser constante	debe ser constante	no es constante
9	irrever.	b_W	$-\frac{r_{APW}}{P_{APB}}$	debe ser constante	debe ser constante	no es constante

TABLA 9.10 (Continuación)

Mecanismo β $A + B \rightleftharpoons M + W$

Control de la reacción superficial Ecuación $r = \frac{k \left[\frac{P_{APB}}{1 + b_B P_B + b_W P_W} - \frac{P_{MPW}}{K} \right]}{[1 + b_B P_B + b_W P_W]^2}$

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	Pendiente *	Debe dar Ordenada en el origen	Resultado	
10	reversi.	1	$-\frac{r_A}{p_M p_W}$	$\frac{p_A p_B}{p_M p_W}$	> 0	< 0	curva sigmoide
11	reversi.	b_B	$-\frac{r_A^2 p_B}{p_M p_W}$	$\frac{p_A p_B}{p_M p_W}$	> 0	< 0	no da recta
12	reversi.	b_W	$-\frac{r_A p_W}{p_M}$	$\frac{p_A p_B}{p_M p_W}$	> 0	< 0	no da recta
13	irrever.	1, b_B	$\sqrt{\frac{p_A p_B}{-r_A}}$	p_B	> 0	> 0	Ordenada en el ori- gen negativa

TABLA 9.10 (Continuación)

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	*	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultado
14	irrever.	1, b _W	$\sqrt{\frac{P_A P_B}{-r_A}}$	p _M	> 0	> 0	No da recta
15	irrever.	b _B , b _W	$\sqrt{\frac{P_A P_B}{(-r_A) p_W^2}}$	$\frac{P_B}{P_W}$	> 0	> 0	No da recta
16	irrever.	1	$-\frac{r_A}{P_A P_B}$		Debe ser constante		No es constante
17	irrever.	b _B	$-\frac{r_A P_B}{P_A}$		Debe ser constante		No es constante
18	irrever.	b _W	$-\frac{r_A P_W^2}{P_A P_B}$		Debe ser constante		No es constante

TABLA 9.11

Posibilidades comprobadas en los mecanismos más probables de la reacción 2



N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	Pendiente *	Debe dar Ordenada en el origen	Resultado	
1	reversible	K_s	r_N	$\frac{p_M}{p_N p_W}$	> 0	< 0	Curva
2	irreversible	$1, K_s$	$\frac{p_M}{r_N}$	$p_N p_W$	> 0	> 0	Puntos dispersos
3	irreversible	K_s	r_N	$\frac{p_M}{p_N p_W}$	> 0	0	Curva

TABLA 9.11 (Continuación)

Mecanismo δ_1 $M \rightarrow N + W$

Control de la reacción superficial $r = \frac{k \left[P_M - \frac{P_N P_W}{K} \right]}{1 + b_M P_M}$

Nº	Reacción	Grupos mayores en denominador	Al representar frente a $\frac{P_M}{P_N P_W}$	Debe dar pendiente ordenada en el origen	Resultado
4	reversi.	b_M	$r_N \frac{P_M}{P_N P_W}$	> 0	< 0 ordenada en origen=0
5	irrevert.	$1, b_M$	$\frac{P_M}{r_N}$	> 0	> 0 pendiente < 0
6	irrevert.	b_M	$r_N =$ cte.	-	- r_N no es constante

TABLA 9.11 (Continuación)

Mecanismo δ_1

$$M1 \rightleftharpoons N + W1$$

$$r = \frac{k \left[\frac{P_M}{K_{PN}} - P_W \right]}{1 + b_M P_M + K_S \frac{P_M}{P_N}}$$

Control de la desorción de agua

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	A1 representar frente a *	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultado
7	reversi.	1	$\frac{r_N}{p_W}$	> 0	< 0	Separadas las 3 relaciones molares
8	reversi.	b_M	$\frac{r_N p_M}{p_W}$	> 0	< 0	Curvas separadas pa- ra las tres rela- ciones molares
9	reversi.	K_s	$r_N \frac{p_M}{p_N p_W}$	> 0	< 0	ordenada en ori- gen = 0
10	irrever.	$1, b_M$	$\frac{p_M}{r_N p_N}$	> 0	> 0	pendiente negativa

TABLA 9.11 (Continuación)

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	Pendiente	Debe dar Ordenada en origen	Resultado
11	irreversible.	$1, K_s$	$\frac{P_M}{r_N P_N}$	> 0	> 0	pendiente negativa
12	irreversible.	b_M, K_s	$\frac{1}{r_N P_N}$	> 0	> 0	pendiente negativa
13	irreversible.	1	r_N	> 0	0	curva
14	irreversible.	b_M	$r_N = \text{cte}$	-	-	r_N no es constante
15	irreversible.	K_s	r_N	> 0	0	pendiente negativa

TABLA 9.11 (Continuación)

Mecanismo δ_2

$M1 \rightarrow N1 + W$

$$r = \frac{k \left[P_M - \frac{P_N P_W}{K} \right]}{1 + b_N P_N + K_s P_N P_W}$$

Control de la adsorción de la acetamida

N°	Reacción	Grupos mayores en deno minador	Al representar frente a *	Pendiente *	Debe dar Ordenada en origen	Resultado	
16	reversi.	b_N	$\frac{r_N}{P_W}$	$\frac{P_M}{P_N P_W}$	> 0	< 0	Curvas separadas para las tres re laciones molares
17	reversi.	K_s	r_N	$\frac{P_M}{P_N P_W}$	> 0	< 0	Curva
18	irrever.	$1, b_N$	$\frac{P_M}{r_N}$	P_N	> 0	> 0	no da recta

TABLA 9.11 (Continuación)

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	Debe dar pendiente ordenada en origen	Resultado
19	irrever.	$1, K_s$	$\frac{P_M}{r_N}$	$P_N P_W > 0$	puntos dispersos
20	irrever.	b_N, K_s	$\frac{P_M}{r_N P_N}$	$P_W > 0$	curva
21	irrever.	b_N	r_N	$\frac{P_M}{P_N} > 0$	Parábola. Separa- do para cada rela- ción molar.
22	irrever.	K_s	r_N	$\frac{P_M}{P_N P_W} > 0$	curva

TABLA 9.11 (Continuación)

Mecanismo δ_2

$M1 \rightarrow N1 + W$

$$r = \frac{k \left[p_M - \frac{p_N p_W}{K} \right]}{(1 + b_M p_M + b_N p_N)}$$

Control de la reacción superficial

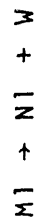
N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	A1 representar frente a *	Debe dar pendiente ordenada en origen	Resultado	
23	reversi.	b_M	$\frac{r_N p_M}{p_N p_W}$	> 0	< 0	ordenada en ori- gen = 0
24	reversi.	b_N	$\frac{r_N}{p_W}$	> 0	< 0	curvas separadas para las tres re- laciones molares
25	irrever.	$1, b_M$	$\frac{p_M}{r_N}$	> 0	> 0	pendiente < 0

TABLA 9.11 (continuación)

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	Debe dar pendiente ordenada en el origen	Resultado
26	irrever.	$1, b_N$	$\frac{P_M}{r_N}$ P_N	> 0 > 0	no da recta
27	irrever.	b_M, b_N	$\frac{1}{r_N}$ $\frac{P_N}{P_M}$	> 0 > 0	curva
28	irrever.	b_M	$r_N = cte$		r_N no es constante
29	irrever.	b_N	r_N $\frac{P_M}{P_N}$	> 0 0	Parábola separada para cada relación molar

TABLA 9.11 (Continuación)

Mecanismo δ_2



$$r = \frac{k \left[\frac{p_M}{K p_W} - p_N \right]}{1 + b_M p_M + K_s \frac{p_M}{p_W}}$$

Control de la desorción de acetonitrilo

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultado
30	reversí.	1	$\frac{r_N}{p_N}$	> 0	< 0	curvas separadas para las tres rela- ciones molares
31	reversí.	b_M	$\frac{r_N p_M}{p_N}$	> 0	< 0	curvas separadas para las tres rela- ciones molares
32	reversí.	K_s	$\frac{r_N p_M}{p_W}$	> 0	< 0	curvas separadas para las tres rela- ciones molares
33	irreversí.	$1, b_M$	$\frac{p_M}{r_N p_W}$	> 0	> 0	pendiente negativa

TABLA 9.11 (Continuación)

N°	Reacción	Grupos mayores en deno minador	Al representar frente a *	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultado
34	irrever.	i, K_s	$\frac{P_M}{r_{NPW}}$	> 0	> 0	pendiente negativa
35	irrever.	b_M, K_s	$\frac{1}{r_{NPW}}$	> 0	> 0	pendiente negativa
36	irrever.	1	r_N	> 0	0	curvas separadas las tres relacio nes molares
37	irrever.	b_M	r_N	> 0	0	ordenada en origen < 0
38	irrever.	k_s	$r_N = cte$			r_N no es constante

TABLA 9.11 (Continuación)

Mecanismo ε

$M+1 \rightarrow N+W$

$$r = \frac{\left[\frac{P_M}{K} - \frac{P_N P_W}{K} \right]}{[1 + b_N P_N + K_S P_N P_W]}$$

Control de la adsorción de acetamida

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultado
39	reversi.	b_N	$\frac{r_N}{P_W}$	> 0	< 0	Curvas separadas para las tres re- laciones molares
40	reversi.	K_S	$\frac{P_M}{P_N P_W}$	> 0	< 0	curva
41	irreveri.	$1, b_N$	$\frac{P_M}{r_N}$	> 0	> 0	no da rectas

TABLA 9.11 (continuación)

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	Pendiente *	Debe dar Ordenada en origen	Resultado
42	irrever.	$1, K_s$	$\frac{p_M}{r_N}$	$p_N p_W$	> 0	puntos dispersos
43	irrever.	b_N, K_s	$\frac{p_M}{r_N p_N}$	p_W	> 0	curva
44	irrever.	b_N	r_N	$\frac{p_M}{p_N}$	> 0	Parábola. Separa- do para cada re- lación molar
45	irrever.	K_s	r_N	$\frac{p_M}{p_N p_W}$	> 0	curva

TABLA 9.11 (Continuación)

Mecanismo ϵ



$$r = \frac{k \left[P_M - \frac{P_N P_W}{K} \right]}{[1 + b_M P_M + b_N P_N]^2}$$

Control de la reacción superficial

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	Debe dar Pendiente Ordenada en el origen	Resultado	
46	reversi.	b_M	$\frac{r_{NPM}^2}{P_{NPW}}$	> 0	< 0	curvas separadas para las tres rela- ciones molares
47	reversi.	b_N	$\frac{r_{NPN}}{P_W}$	> 0	< 0	puntos dispersos
48	irreveri.	$1, b_M$	$\sqrt{\frac{P_M}{r_N}}$	> 0	> 0	pendiente negativa

TABLA 9.11 (Continuación)

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultado
49	irrever.	$1, b_N$	$\sqrt{\frac{p_M}{r_N}}$	p_N	> 0	no da recta
50	irrever.	b_M, b_N	$\sqrt{\frac{1}{r_N p_M}}$	$\frac{p_N}{p_M}$	> 0	no da recta
51	irrever.	b_M	r_N	$\frac{1}{p_M}$	> 0	el producto $r_N p_M$ no es constante
52	irrever.	b_N	r_N	$\frac{p_M}{p_N^2}$	> 0	no da recta

TABLA 9.11 (Continuación)

Mecanismo ϵ

$M1 + 1 \rightarrow N1 + W1$

$$r = \frac{k \left[\frac{P_M}{K_{PN}} - P_W \right]}{\left[1 + b_N P_N + b_M P_M + K_S \frac{P_M}{P_N} \right]}$$

Control de la desorción de agua

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	Al representar frente a *	Debe dar,		Resultado
				Pendiente	Ordenada en el origen	
53	reversi.	1	$\frac{r_N}{P_W}$	> 0	< 0	Separadas las tres relaciones molares
54	reversi.	b_N	$\frac{r_N P_N}{P_W}$	> 0	< 0	Curvas separadas para las tres re- laciones molares
55	reversi.	b_M	$\frac{r_N P_M}{P_W}$	> 0	< 0	Curvas separadas para las tres rela- ciones molares
56	reversi.	K_S	$\frac{r_N P_M}{P_W P_N}$	> 0	< 0	ordenada en origen $= 0$

TABLA 9.11 (Continuación)

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	A1 representar frente a * *	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultado
57	irrevert.	1, b _N	$\frac{P_M}{r_N P_N}$	> 0	> 0	curva
58	irrevert.	1, b _M	$\frac{P_M}{r_N P_N}$	> 0	> 0	pendiente negativa
59	irrevert.	1, K _s	$\frac{P_M}{r_N P_N}$	> 0	> 0	pendiente negativa
60	irrevert.	b _N · b _M	$\frac{1}{P_N r_N}$	> 0	> 0	no da recta
61	irrevert.	b _N , K _s	$\frac{1}{r_N}$	> 0	> 0	no da recta

TABLA 9.11 (Continuación)

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	A) representar frente a *	Pendiente	Debe dar Ordenada en origen	Resultado
62	Irrevers.	b_M, K_S	$\frac{1}{r_N}$	> 0	> 0	no da recta
63	irrevers.	1	r_N	> 0	0	curva
64	irrevers.	b_N	r_N	> 0	0	no da recta
65	irrevers.	b_M	r_N	> 0	0	ordenada en ori- gen 0
66	irrevers.	K_S	$r_N =$ cte			r_N no es constante

TABLA 9.11 (Continuación)

Mecanismo ϵ $M1 + I \rightarrow W1 + N1$

Control de la desorción de acetonitrilo $r = \frac{k[p_M/Kp_W - p_N]}{[1 + b_M p_M + K_s \frac{p_M}{p_W}]}$

N°	Reacción	Grupos mayores en deno- minador	A1 representar frente a *	*	Pendiente	Debe dar Ordenada en el origen	Resultado
67	reversi.	1	$\frac{r_N}{p_N}$	$\frac{p_M}{p_W p_N}$	> 0	< 0	curvas separadas para las tres re- laciones molares
68	reversi.	b_M	$\frac{r_N p_M}{p_N}$	$\frac{p_M}{p_W p_N}$	> 0	< 0	curvas separadas para las tres re- laciones molares
69	reversi.	K_s	$\frac{r_N p_M}{p_W}$	$\frac{p_M}{p_N p_W}$	> 0	< 0	curvas separadas para las tres re- laciones molares
70	irreveri.	$1, b_M$	$\frac{p_M}{r_N p_W}$	p_M	> 0	> 0	pendiente negativa

TABLA 9.11 (Continuación)

N°	Reacción	Grupos mayores en deno minador	Al representar frente a *	Pendiente Ordenada en el origen	Resultado
71	irrever.	$1, K_s$	$\frac{P_M}{r_N P_W}$	$\frac{P_M}{P_W} > 0$	pendiente negativa
72	irrever.	b_M, K_s	$\frac{1}{r_N P_W}$	$\frac{1}{P_W} > 0$	pendiente negativa
73	irrever.	1	r_N	$\frac{P_M}{P_W} > 0$	curvas separadas para las tres re- laciones molares
74	irrever.	b_M	r_N	$\frac{1}{P_W} > 0$	ordenada en origen < 0
75	irrever.	K_s	$r_N = \text{cte.}$		r_N no es constante

9.5.3 Integración de las ecuaciones de velocidad obtenidas

Teniendo en cuenta las relaciones estequiométricas deducidas en 9.3.2, se puede sustituir la presión parcial de cada componente por el producto de la fracción molar, $n_i / R_M + 1 + n_N$, por la presión total P en las ecuaciones de velocidad obtenidas:

$$- \frac{d \left[\frac{n_A}{R_M + 1 + n_N} \right]}{d \left(\frac{M}{A} \right)} = k_1 \frac{n_A}{R_M + 1 + n_N} - k_2 \frac{n_M n_W}{n_B} \frac{1}{R_M + 1 + n_N} \quad |9-24|$$

$$\frac{d \left[\frac{n_N}{R_M + 1 + n_N} \right]}{d \left(\frac{M}{A} \right)} = k_3 \frac{n_N}{R_M + 1 + n_N} \quad |9-25|$$

De las citadas relaciones se deduce que:

$$n_M = 1 - n_A - n_N$$

$$n_B = R_M - 1 + n_A$$

$$n_W = 2n_N + n_M = 1 - n_A + n_N$$

Sustituyendo en |9-24| y |9-25|:

$$- \frac{d \left[\frac{n_A}{R_M + 1 + n_N} \right]}{d \left(\frac{M}{A} \right)} = k_1 \cdot \frac{n_A}{R_M + 1 + n_N} - k_2 \cdot \frac{(1 - n_A - n_N)(1 - n_A + n_N)}{(R_M - 1 + n_A)(R_M + 1 + n_N)} \quad |9-26|$$

y

$$\frac{d \left[\frac{n_N}{R_M + 1 + n_N} \right]}{d \left(\frac{M}{A} \right)} = k_3 \frac{1 - n_A - n_N}{R_M + 1 + n_N} \quad |9-27|$$

Derivando los primeros miembros:

$$-\frac{d\left[\frac{n_A}{R_M+1+n_N}\right]}{d\left(\frac{M}{A}\right)} = -\left[\frac{d n_N}{d\left(\frac{M}{A}\right)} (R_M+1+n_N) - \frac{d n_N}{d\left(\frac{M}{A}\right)} \cdot n_A\right]$$

$$\frac{1}{(R_M+1+n_N)^2} \frac{d\left[\frac{n_N}{R_M+1+n_N}\right]}{d\left(\frac{M}{A}\right)} = \left[\frac{d n_N}{d\left(\frac{M}{A}\right)} (R_M+1+n_N) - \frac{d n_N}{d\left(\frac{M}{A}\right)} n_N\right]$$

$$\frac{1}{(R_M+1+n_N)^2} = \frac{d n_N}{d\left(\frac{M}{A}\right)} \frac{(R_M+1)}{(R_M+1+n_N)^2}$$

y sustituyendo en |9-26| y |9-27|

$$-\frac{d n_A}{d\left(\frac{M}{A}\right)} + \frac{d n_N}{d\left(\frac{M}{A}\right)} \cdot \frac{n_A}{R_M+1+n_N} = k_1 \cdot n_A - k_2 \frac{(1-n_A)^2 - n_N^2}{R_M+1+n_A} \quad |9-28|$$

$$\frac{d n_N}{d\left(\frac{M}{A}\right)} \cdot \frac{(R_M+1)}{(R_M+1+n_N)} = k_3 (1-n_A-n_N) \quad |9-29|$$

Sustituyendo las derivadas por incrementos y n_A y n_N por los valores medios en el intervalo, las ecuaciones |9-28| y |9-29| quedan en la forma:

$$-\frac{\Delta n_A}{\Delta\left(\frac{M}{A}\right)} + \frac{\Delta n_N}{\Delta\left(\frac{M}{A}\right)} \cdot \frac{\left(\bar{n}_A - \frac{\Delta n_A}{2}\right)}{\left(R_M+1+\bar{n}_N + \frac{\Delta n_N}{2}\right)} = k_1 \left(\bar{n}_A - \frac{\Delta n_A}{2}\right) -$$

$$= k_2 \cdot \frac{(1 - \bar{n}_A + \frac{\Delta n_A}{2})^2 - (\bar{n}_N + \frac{\Delta n_N}{2})^2}{R_M - 1 + \bar{n}_A - \frac{\Delta n_A}{2}} \quad |9-30|$$

y

$$\frac{\Delta n_N}{\Delta (\frac{M}{A})} \cdot \frac{R_M + 1}{(R_M + 1 + \bar{n}_N + \frac{\Delta n_N}{2})} = k_3 (1 - \bar{n}_A + \frac{\Delta n_A}{2} - \bar{n}_N - \frac{\Delta n_N}{2}) \quad |9-31|$$

Si se supone que n_N es constante, al derivar el primer miembro de las ecuaciones |9-26| y |9-27| se obtiene:

$$- \frac{dn_A}{d (\frac{M}{A})} \cdot \frac{1}{R_M + 1 + n_N} = k_1 \frac{n_A}{R_M + 1 + n_N} - k_2 \frac{(1 - n_A - n_N)(1 - n_A + n_N)}{(R_M - 1 + n_A)(R_M + 1 + n_N)}$$

$$\frac{d n_N}{d (\frac{M}{A})} \cdot \frac{1}{R_M + 1 + n_N} = k_3 \frac{1 - n_A - n_N}{R_M + 1 + n_N}$$

de donde

$$- \frac{dn_A}{d (\frac{M}{A})} = k_1 \cdot n_A - k_2 \frac{(1 - n_A)^2 - n_N^2}{R_M - 1 + n_A} \quad |9-32|$$

y

$$\frac{d n_N}{d (\frac{M}{A})} = k_3 (1 - n_A - n_N) \quad |9-33|$$

y sustituyendo los incrementos diferenciales por incrementos finitos:

$$-\frac{\Delta n_A}{\Delta(\frac{M}{A})} = k_1 \left(\bar{n}_A - \frac{\Delta n_A}{2} \right) - k_2 \frac{(1 - \bar{n}_A + \frac{\Delta n_A}{2}) - (\bar{n}_N + \frac{\Delta n_N}{2})^2}{R_M - 1 + \bar{n}_A - \frac{\Delta n_A}{2}} \quad |9-34|$$

$$\frac{\Delta n_N}{\Delta(\frac{M}{A})} = k_3 \left(1 - \bar{n}_A + \frac{\Delta n_A}{2} - \bar{n}_N - \frac{\Delta n_N}{2} \right) \quad |9-35|$$

Despejando de |9-35| Δn_N

$$\Delta n_N = \frac{k_3 \left(1 - \bar{n}_A - \bar{n}_N + \frac{\Delta n_A}{2} \right)}{\frac{1}{\Delta(M/A)} + \frac{k_3}{2}} \quad |9-36|$$

puede sustituirse este valor en la ecuación |9-34|, que queda en forma de una ecuación de segundo grado en Δn_A :

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{2 \cdot \Delta(\frac{M}{A})} + \frac{k_1 - k_2 \left[1 - \left(\frac{k_3/2}{Z} \right)^2 \right]}{4} \right] \Delta n_A^2 + \\ & + \left[- \frac{R_M - 1 + \bar{n}_A}{\Delta(\frac{M}{A})} - \frac{k_1 (R_M - 1 + 2\bar{n}_A)}{2} - k_2 (1 - \bar{n}_A) + \right. \\ & \quad \left. + k_2 \left[\bar{n}_N + \frac{k_3}{2} \frac{(1 - \bar{n}_A - \bar{n}_N)}{Z} \right] \frac{k_3}{2Z} \right] \Delta n_A + \\ & + \left[k_1 \cdot \bar{n}_A (R_M - 1 + \bar{n}_A) - k_2 (1 - \bar{n}_A)^2 + k_2 \left[\bar{n}_N + \frac{k_3 (1 - \bar{n}_A - \bar{n}_N)}{2Z} \right]^2 \right] = 0 \quad |9-37| \end{aligned}$$

en la que Z representa el denominador de la ecuación |9-36|.

De esta ecuación [9-37] se deduce el valor de Δn_A que sustituido en [9-36] da el valor de Δn_N .

El programa preparado para realizar los cálculos, se tabula en la Figura 9.19.

```

        DIMENSION A(1050),XN(1050),XNCA1(1050),XNCA2(1050),XNC
        1N1(1050),XNCN2(1050),RAZON(1050)
C K1 ES LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE LA REACCION 1 DIRECTA
C K2 ES LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE LA REACCION 1 INVERSA
C K3 ES LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE LA REACCION 2
        DO 91 JJJ=1,15
        READ(5,100)VK1,VK2,VK3,TEMP,DEL,R
        WRITE(6,210)TEMP,R,DEL,VK1,VK2,VK3
        A(1)=1.
        XN(1)=0.
        NN=INT(250./DEL)
        DO 18 I=2,NN
        M=I
        RAZON(I)=DEL*(FLOAT(I)-1.)
        Q=R+1.+XN(I-1)
        S=1.-A(I-1)-XN(I-1)
        Z=1.-A(I-1)+XN(I-1)
        G=R-1.+A(I-1)
        T=VK3*(1.-A(I-1)-XN(I-1))/(1./DEL+VK3/2.)
        W=(VK3/2.)/(1./DEL+VK3/2.)
        BB=R-1.+A(I-1)
        F=1.-A(I-1)
        AA=-1./(2.*DEL)-VK1/4.+VK2/4.-VK2*(W**2)/4.
        B=BB/DEL+VK1*(BB+A(I-1))/2.+2.*VK2*F-VK2*(XN(I-1)+T/2.
1)*W
        C=-VK1*A(I-1)*BB+VK2*F**2-VK2*(XN(I-1)+T/2.)***2
        H=B**2-4.*AA*C
        F=SQRT(ABS(H))
        IF(H)1,2,2
1 WRITE(6,200)
        GO TO 66
2 H=(B+SIGN(F,B))
        XNCA1(I)=-H/(2.*AA)
        IF(XNCA1(I))12,13,13

```

```

13 IF(XNCA1(I).GE:0.1)GO TO 12
   XNCN1(I)=T+W*XNCA1(I)
   A(I)=A(I-1)-XNCA1(I)
   XN(I)=XN(I-1)+XNCN1(I)
   XNCA2(I)=-C/H*2.
   XNCN2(I)=T+W*XNCA2(I)
   GO TO 18
12 XNCA2(I)=-C/H*2:
   XNCN2(I)=T+W*XNCA2(I)
   A(I)=A(I-1)-XNCA2(I)
   XN(I)=XN(I-1)+XNCN2(I)
   XNCN1(I)=T+W*XNCA1(I)
18 CONTINUE
66 CONTINUE
   WRITE(6,220)(RAZON(I),A(I),XN(I),XNCA1(I),XNCA2(I),XNC
   IN1(I),XNCN2(I),I=2,M)
91 CONTINUE
220 FORMAT(5X,F6.1,1X,6F11.6)
100 FORMAT(3F10.6,F5.0,F5.2,F5.1)
200 FORMAT(10X,8HCOMPLEJO)
210 FORMAT(1H1,10X77HINTEGRACION SIMULTANEA DE LAS ECUACIO
   INES DE VELOCIDAD DE LAS REACCIONES 1 Y 2/ 20X,14HTEMPE
   2RATURA = ,F5.1,7H GRADOS/20X,14HR. MOLAR = ,F5.1/20
   3X,14HINCREM. M/A = ,F6.2/20X,14HK R.1 DIREC = ,F10.6/2
   40X,14HK R.1 INVER = ,F10.6/20X,14HK REAC. 1 = ,F10.6
   5// 11X,63HRENDIMIENTO RENDIMIENTO INCR. INCR.
   6 INCR. INCR./7X,70HM/A ACETICO NITRILO
   7 ACETICO 1 ACETICO 2 NITRILO 1 NITRILO 2/12X,21HCAL
   8CULADO CALCULADO/ )
   STOP
   END

```

Figura 9.19. Programa para la integración simultánea de las ecuaciones de velocidad.

TABLA 9.12

Comprobación del mecanismo de la reacción 1
Cálculo de las constantes k_1 y k_2

Exl	$-r_A$	P_A	P_B	P_M	P_W	$-\frac{r_A P_B}{P_M P_W}$	$\frac{P_A P_B}{P_M P_W}$
111	0,00927	0,2191	0,4265	0,0823	0,1601	0,3001	7,0899
112	0,00401	0,1502	0,3386	0,0693	0,2742	0,0714	2,6743
113	0,00151	0,0882	0,2443	0,0386	0,3915	0,0244	1,4249
114	0,00043	0,0480	0,2265	0,0140	0,4389	0,0159	1,7701
115	0,00021	0,0341	0,1706	0,0213	0,4849	0,0035	0,5631
116	0,00008	0,0099	0,1705	0,0187	0,4941	0,0015	0,1827
211	0,00672	0,1452	0,5454	0,0774	0,1367	0,3469	7,4885
212	0,00267	0,0921	0,4650	0,0605	0,2331	0,0879	3,0400
213	0,00100	0,0522	0,3969	0,0371	0,3110	0,0344	1,7943
214	0,00030	0,0228	0,3713	0,0148	0,3513	0,0214	1,6326
215	0,00018	0,0129	0,3463	0,0159	0,3782	0,0106	0,7428

TABLA 9.12 (Continuación)

Exp.	$-r_A$	P_A	P_B	P_M	P_W	$-\frac{r_{APB}}{P_{MPW}}$	$\frac{P_{APB}}{P_{MPW}}$
216	0,00007	0,0041	0,3315	0,0093	0,4026	0,0061	0,3660
311	0,00480	0,1023	0,6530	0,0546	0,1043	0,5499	11,7255
312	0,00180	0,0624	0,5907	0,0477	0,1770	0,1259	4,3624
313	0,00067	0,0300	0,5421	0,0267	0,2332	0,0580	2,6116
314	0,00023	0,0166	0,5056	0,0158	0,2758	0,0261	1,9247
315	0,00015	0,0064	0,4823	0,0175	0,2984	0,0135	0,5874
316	0,00006	0,0024	0,4808	0,0093	0,3013	0,0097	0,4062
121	0,00978	0,1915	0,3788	0,1129	0,2137	0,1535	3,0048
122	0,00344	0,1072	0,2940	0,0477	0,3423	0,0621	1,9313
123	0,00125	0,0650	0,2110	0,02361	0,4339	0,0258	1,3376
124	0,00034	0,0165	0,1693	0,0013	0,4998	0,0846	3,8454
125	0,00016	0,0289	0,1461	0,0165	0,5182	0,0028	0,4933
126	0,00006	0,0008	0,1423	0,0143	0,5275	0,0012	0,0153

TABLA 9.12 (Continuación)

Exp.	$-r_A$	P_A	P_B	P_M	P_W	$-\frac{r_{APB}}{P_M P_W}$	$\frac{P_{APB}}{P_M P_W}$
221	0,00714	0,1302	0,5142	0,0728	0,1755	0,2871	5,2356
222	0,00223	0,0627	0,4311	0,0412	0,2774	0,0840	2,3662
223	0,00075	0,0324	0,3847	0,0228	0,3380	0,0376	1,6151
224	0,00020	0,0105	0,3384	0,0021	0,3917	0,0831	3,0193
225	0,00009	0,0073	0,3403	0,0062	0,3922	0,0132	1,0112
226	0,00003	0,0021	0,3258	0,0075	0,4054	0,0037	0,2237
321	0,00511	0,1025	0,6448	0,0551	0,1122	0,5329	10,6923
322	0,00155	0,0394	0,5468	0,0350	0,2241	0,1079	2,7476
323	0,00051	0,0256	0,5438	0,0165	0,2610	0,0613	3,0514
324	0,00014	0,0079	0,4889	0,0016	0,2940	0,1504	4,3259
325	0,00007	0,0047	0,4909	0,0079	0,2926	0,01409	0,9860
326	0,00002	0,0028	0,4757	0,0033	0,3067	0,0117	1,3309

TABLA 9.12 (Continuación)

Exp.	$-r_A$	P_A	P_B	P_M	P_W	$-\frac{r_{APB}}{P_MP_W}$	$\frac{P_{APB}}{P_MP_W}$
131	0,01003	0,1588	0,3469	0,0546	0,2643	0,2412	3,8179
132	0,00287	0,0795	0,2319	0,0243	0,4148	0,0659	1,8249
133	0,00085	0,0274	0,1895	0,0112	0,4708	0,0308	0,9867
134	0,00022	0,0027	0,1477	0,0019	0,5253	0,0338	0,4014
135	0,00011	0,0008	0,1439	0,0027	0,5272	0,0108	0,0822
136	0,00004	0,0027	0,1358	0,0054	0,5325	0,0019	0,1278
231	0,00665	0,1066	0,4841	0,0496	0,2103	0,3088	4,9467
232	0,00157	0,0402	0,3704	0,0229	0,3473	0,0730	1,8740
233	0,00043	0,0110	0,3510	0,0095	0,3772	0,0418	1,0748

TABLA 9.12 (Continuación)

Exp.	$-r_A$	P_A	P_B	P_M	P_W	$- \frac{r_{APB}}{P_{MPW}}$	$\frac{P_{APB}}{P_{MPW}}$
234	0,00011	0,0021	0,3235	0,0015	0,4091	0,0611	1,1287
235	0,00005	0,0006	0,3168	0,0021	0,4126	0,0189	0,2293
236	0,00002	0,0021	0,3203	0,0042	0,4103	0,0037	0,3894
331	0,00446	0,0728	0,6185	0,0371	0,1481	0,5021	8,1961
332	0,00103	0,0244	0,5148	0,0179	0,2623	0,1131	2,6768
333	0,00029	0,00823	0,4963	0,0079	0,2854	0,0641	1,8072
334	0,00008	0,0015	0,4806	0,0010	0,3049	0,1124	2,2622
335	0,00003	0,0005	0,4751	0,0016	0,3078	0,0344	0,4620
336	0,00001	0,0015	0,4816	0,0031	0,3035	0,0066	0,7933

TABLA 9.13

Comprobación del mecanismo de la reacción 2.

Cálculo de la constante k_3

Experimento	r_N	P_M
111	0,00483	0,08234
112	0,00386	0,06936
113	0,00182	0,03863
114	0,00070	0,01400
115	0,00062	0,02100
116	0,00040	0,01900
211	0,00415	0,07737
212	0,00285	0,06046
213	0,00190	0,03714
214	0,00049	0,01478
215	0,00040	0,01595
216	0,00010	0,00927
311	0,00278	0,05462
312	0,00221	0,04773
313	0,00121	0,02668
314	0,00045	0,01585
315	0,00035	0,01752
316	0,00019	0,00931
121	0,00549	0,07201

TABLA 9.13 (Continuación)

Experimento	r_N	p_M
122	0,00339	0,04768
123	0,00169	0,02361
124	0,00041	0,00135
125	0,00000	0,01654
126	0,00000	0,01432
221	0,00485	0,07285
222	0,00277	0,04121
223	0,00135	0,02282
224	0,00030	0,00210
225	0,00000	0,00623
226	0,00000	0,00751
321	0,00362	0,05509
322	0,00235	0,03501
323	0,00105	0,01652
324	0,00024	0,00157
325	0,00000	0,00798
326	0,00000	0,00331
131	0,00741	0,05458
132	0,00367	0,02434
133	0,00151	0,01118

TABLA 9.13 (Continuación)

Experimento	r_N	P_M
134	0,00017	0,00187
135	0,00000	0,00269
136	0,00000	0,00543
231	0,00716	0,04962
232	0,00300	0,02289
233	0,00117	0,00953
234	0,00070	0,00145
235	0,00000	0,00211
236	0,00000	0,00419
331	0,00492	0,03711
332	0,00234	0,01792
333	0,00092	0,00792
334	0,00004	0,00108
335	0,00000	0,00157
336	0,00000	0,00310

TABLA 9.14

Integración de las ecuaciones de velocidad

$t = 400^{\circ}\text{C}$ $\Delta(M/A) = 5$ $k_1 = 0,0488$ $k_2 = 0,040$ $k_3 = 0,055$

M/A	Relación molar 1,5		Relación molar 2,5		Relación molar 4,0	
	n_N	n_A	n_N	n_A	n_N	n_A
0	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
5	0,00244	0,7874	0,0245	0,7867	0,0245	0,7863
10	0,1622	0,5291	0,0864	0,6262	0,0869	0,6227
....						
25	0,3145	0,4169	0,3314	0,3667	0,3401	0,3401
....						
50	0,5681	0,2955	0,6264	0,2142	0,6593	0,1671
....						
75	0,7033	0,2177	0,7790	0,1360	0,8212	0,0927
....						
100	0,7860	0,1629	0,8637	0,0871	0,9031	0,0521
....						

TABLA 9.14 (Continuación)

M/A	Relación molar 1,5		Relación molar 2,5		Relación molar 4,0	
	n_N	n_A	n_N	n_A	n_N	n_A
125	0,8410	0,1239	0,9139	0,0561	0,9465	0,0290
.....						
150	0,8796	0,0953	0,9449	0,0363	0,9701	0,0165
.....						
175	0,9075	0,0740	0,9645	0,0236	0,9832	0,0093
.....						
200	0,9282	0,0579	0,9769	0,0153	0,9906	0,0052
.....						
225	0,9439	0,0455	0,985	0,010	0,9947	0,0029
.....						
250	0,9510	0,0359	0,988	0,007	0,9950	0,0018

TABLA 9.15

Integración de las ecuaciones de velocidad

$t = 420^{\circ}\text{C}$ $\Delta(M/A) = 5$ $k_1 = 0,0524$ $k_2 = 0,049$ $k_3 = 0,079$

M/A	Relación molar 1,5		Relación molar 2,5		Relación molar 4	
	n_N	n_A	n_N	n_A	n_N	n_A
0	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
5	0,0380	0,7717	0,0381	0,7709	0,0382	0,7705
10	0,1285	0,6090	0,1299	0,6018	0,1306	0,6982
....						
25	0,4224	0,3765	0,4442	0,3299	0,4552	0,3061
....						
50	0,6875	0,2280	0,7464	0,1599	0,7770	0,1250
....						
75	0,8100	0,1460	0,8747	0,0828	0,9054	0,0550
....						
100	0,8777	0,0964	0,9354	0,0435	0,9586	0,0245
....						

TABLA 9.15 (Continuación)

M/A	Relación molar 1,5		Relación molar 2,5		Relación molar 4	
	n_N	n_A	n_N	n_A	n_N	n_A
125	0,9187	0,0651	0,9660	0,0231	0,9816	0,0109
...						
150	0,9449	0,0445	0,9820	0,0123	0,9918	0,0049
...						
175	0,9622	0,0307	0,9904	0,006	0,9963	0,0022
...						
200	0,9738	0,0213	0,9910	0,003	0,9983	0,0009
...						
225	0,9817	0,0149	0,9920	0,001	0,9992	0,0002
...						
250	0,9869	0,0112	0,9940	0,001	0,9996	0,0002

TABLA 9.16

Integración de las ecuaciones de velocidad

$t = 450^{\circ}\text{C}$ $\Delta(M/A) = 5$ $k_1 = 0,0677$ $k_2 = 0,0549$ $k_3 = 0,158$

M/A	Relación molar 1,5		Relación molar 2,5		Relación molar 4	
	n_N	n_A	n_N	n_A	n_N	n_A
0	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
5	0,0858	0,7046	0,0861	0,7035	0,0863	0,7030
10	0,2632	0,5135	0,2664	0,5041	0,2679	0,499
....						
25	0,6505	0,2516	0,6796	0,2128	0,6931	0,1950
....						
50	0,8739	0,0977	0,9137	0,0599	0,9296	0,0457
....						
75	0,9477	0,0414	0,9749	0,0176	0,9831	0,0110
....						
100	0,9772	0,0182	0,9925	0,0052	0,9959	0,0026
....						

.

TABLA 9.16 (Continuación)

M/A	Relación molar 1,5		Relación molar 2,5		Relación molar 4	
	n_N	n_A	n_N	n_A	n_N	n_A
125	0,9898	0,0081	0,9977	0,0015	0,9970	0,0006
...						
150	0,9954	0,0036	0,9993	0,0004	0,9915	0,0003
...						
175	0,9979	0,0016	0,9998	0,0002	0,9980	0,0002
...						
200	0,9990	0,0007	0,9999	0,0001	0,9985	0,0001
...						
225	0,9991	0,0003	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001
...						
250	0,9993	0,0001	0,9999	0,0001	0,9999	0,0001

9.6 DETERMINACION DEL DIAMETRO MEDIO DEL PORO

Suponiendo que todos los poros son de igual diámetro y no considerando los cruces entre ellos, puede imaginarse que todos los poros se reducen a un cilindro de longitud L y diámetro D , ambos en cm. Según esto, por gramo de catalizador el volumen en cc. vendrá dado por:

$$V_p = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot L$$

y la superficie en cm^2 ,

$$S_p = \pi \cdot D \cdot L$$

Dividiendo

$$\frac{V_p}{S_p} = \frac{(\pi/4) D^2 \cdot L}{\pi D L} = \frac{D}{4}$$

y por tanto

$$D = 4 \frac{V_p}{S_p}$$

Sustituyendo los valores obtenidos en el apartado 5.3:

Silal_activado:

$$D = (4) \frac{(0,440)}{(159) \cdot 10^4} = 1,10 \cdot 10^{-6} \text{ cm} <> 110 \text{ \AA}$$

Silal_regenerado:

$$D = (4) \frac{(0,495)}{(160) \cdot 10^4} = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \quad 126 \text{ \AA}$$

Fosfato_de_boro:

$$D = (4) \frac{(0,300)}{(16,3) \cdot 10^4} = 7,36 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \leftrightarrow 736 \text{ \AA}$$

Fosfato_de_boro_utilizado:

$$D = (4) \frac{(0,295)}{(15,5) \cdot 10^4} = 7,61 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \leftrightarrow 761 \text{ \AA}$$

9.7 LOCALIZACION DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Todos los resultados experimentales y los cálculos realizados se encuentran archivados en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid.

NOMENCLATURA

- A Caudal de ácido acético alimentado, moles gr/hr; ácido acético; factor de frecuencia de la ecuación de Arrhenius.
- A_t Caudal molar total, mmoles/min.
- Δa Incremento del término independiente de la expresión del calor específico, en la reacción.
- b_x Constante del equilibrio de adsorción de X sobre un centro activo.
- B Amoniaco
- Δb Incremento del coeficiente término en T de la expresión del calor específico en la reacción.
- c_p Calor específico
- c_x Concentración del compuesto X, moles gr/lit.
- c_{x1} Concentración del compuesto X adsorbido.
- Δc Incremento del coeficiente del término en T^2 de la expresión del calor específico, en la reacción.

D	Diámetro medio del poro, cm o Å; diámetro de la cono- ción, cm.
D_p	Diámetro de partícula.
D_t	Diámetro del tubo.
E	Energía de activación, cal/mol gr.
f	Caudal molar, mmoles/seg.
ΔF_f	Variación de energía libre de formación, cal/mol gr.
h_a	Volumen de líquido en la bureta, cc.
h_r	Altura de la boya en el rotámetro.
h_v	Altura de líquido en el vaporizador.
Δh	Pérdida de carga, m de líquido o gas.
Δh_m	Lectura del manómetro diferencial correspondiente al diafragma de amoniaco, mm. de líquido.
ΔH_f	Variación de entalpía de formación, cal/mol.gr.
I_H, I_S	Constantes de integración para la deducción de la va- riación de energía libre.
k	Constante de velocidad de la reacción directa.
k'	Constante de velocidad de la reacción inversa.
k_1	Constante de velocidad de la reacción 1 directa.
k_2	Constante de velocidad de la reacción 1 inversa.

- k_3 Constante de velocidad de la reacción 2.
- K Constante de equilibrio de la reacción global.
- K_S Constante de equilibrio de la reacción superficial.
- l Centro activo.
- L Número total de centros activos.
- m Caudal másico, gr/seg.
- M Acetamida; masa de catalizador, gr.
- $\Delta(M/A)$ Incremento de la razón M/A .
- n_A Moles de ácido acético no reaccionado/mol de ácido acético alimentado.
- n_X Rendimiento del producto X , moles de X /mol de ácido acético alimentado.
- \bar{n}_X Valor medio del rendimiento del producto X
- N Acetonitrilo.
- Δn_X Incremento del rendimiento del producto X .
- p_X Presión parcial del componente X , atm.
- P_t Presión total.
- ΔP Diferencia de presiones.
- Q Caudal volumétrico, cc/seg.

r_A	Velocidad de desaparición de ácido acético en función de las presiones parciales.
r_0	Velocidad inicial de reacción.
r_x	Velocidad de aparición del compuesto X en función de las presiones parciales.
r_x^*	Velocidad de aparición del compuesto X en función de los rendimientos.
R	Constante de los gases perfectos.
R_n	Relación molar, moles de amoníaco por mol de ácido acético.
S	Entropía absoluta, cal/(mol.gr.°K).
S_p	Superficie específica, m ² /gr.
t_x	Temperatura en el punto X, °C
T_x	Temperatura en el punto X, °K
V	Volumen de ácido acético alimentado durante un experimento, cc.
V_p	Volumen de poro, cc/gr.
W	Agua.
X ₁	Compuesto X adsorbido sobre un centro activo.
y	Fracción molar del componente X.
Z	Coeficiente de compresibilidad.

α Nomenclatura de mecanismo.

β Nomenclatura de mecanismo,

γ Nomenclatura de mecanismo.

δ Nomenclatura de mecanismo.

ϵ Nomenclatura de mecanismo.

μ Viscosidad.

ρ Densidad.

Δ Incremento.

θ Tiempo, min., seg.

Π Presión total, atm.

Subíndices comunes

a Atmosférica; bureta de ácido acético. Adsorción.

A Acido acético.

B Amoniaco.

d Desorción.

e Ensanche.

l Centro activo, lecho catalítico.

m Manométrico.

mf Mínimo de fluidización.

M Acetamida.

N Acetonitrilo.

pd Salida del diafragma de amoniaco.

r Reacción superficial.

W Agua.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Veatch, F., Idol, J.D., Jaworowski y Zsabo, L.S.; *Hydro-carbon Processing*, 43, 177 (1964).
- (2) Weisgerber, C.A. (Hercules Powder Co.) U.S. Pat. 2549.651 (1951).
- (3) Cavins, T.L., Saner, J.C. y Wilkinson, W.K. (du Pont); *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3989-92, (1952).
- (4) Societ  Belge de l'azote et des produits chimiques de Marly, S.A. Belg. Pat. 590.667 (Nov. 1960).
- (5) Houben, J. y Fischer, W.; *Ber.* 60-B, 1759-68 (1927).
- (6) Pfannensteel, A. (I.G. Farbenind), *German Pat.* 495.935 (Aug. 1924).
- (7) Kargin, V.A., Kavanov, V.A., Zubov, U.P. y Zezin, A.B., *Akademi ka nauk, S.S.S.R. Doklady*, 139 n  3, 605 (July 1961).
- (8) Evans, T.W. (Shell Dev. Company) U.S. Pat. 2379696 (July 1945).
- (9) Morris, R.C. y Evans, T.W., (Shell Dev. Company) U.S. Pat. 2.437.230 (March 1948).

- (10) Standard Oil Development Company, *British Pat.* 593.463 (Oct. 1947).
- (11) *Chemical and Engineering News*, 39, 34 (Dec., 18, 1961).
- (12) *Chem. Eng. News*, 54, Aug. 5 (1959)
- (13) *Chem. Eng. News*, 69, Aug. 3 (1964).
- (14) Van Epps, G.D. y Reid, E.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2128 (1916).
- (15) Reid, E.E. y Mitchell, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 321 (1931).
- (16) Boehner, A. y Andrews, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2503 (1916).
- (17) Boehner, A. y Ward, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2505 (1916).
- (18) Brown y Reid, E.; *J. Pys. Chem.*; 28, 1080 (1924).
- (19) Kircher, R.; *Bull. Soc. Chim. de France*, 455 (1955).
- (20) Hull, D.E., (Eastman Kodak) *U.S. Pat.* 2.732.297 (Jan. 1913).
- (21) Mc Lean, A.F. y Pickart, D.E. (Celanese), *U.S. Pat.* 2.590.986 (April 1952).
- (22) Gresham, W.F. (du Pont), *U.S. Pat.* 2.443.420 (Jun. 1948)
- (23) Hagemyer, H.J., Thomson, B. y Hargis, C.W. (Eastman), *U.S. Pat.* 2.136.867 (March. 1957).

- (24) Idol, J.S. (Sohio), U.S. Pat. 2.904.580 (Set. 1959).
- (25) Chem. Eng. News, Aug. 5, 54 (1959).
- (26) Medina, S.; *La Industria Química en España* (1968).
- (27) Sayer, F.G.; *Hydrocarbon Proccessing*, 49, 144 (1970).
- (28) Faith, W.L., Keyes, D.B., Clark, R.L.; "*Industrial Chemicals*", 3^a ed., John Wiley & Sons Inc. Nueva York (1965).
- (29) Walas, S; "*Cinética de las reacciones químicas*", p. 270 Ed. Aguilar. Madrid (1965).
- (30) Brunauer, S.; *The Adsorption of gases and vapors*", vol. 1. Princeton Un. Press. N. Jersey (1943).
- (31) Smith, J.M.; "*Chemical Engineering Kinetics*", Mc Graw Hill Book Co., N. York (1956).
- (32) Vézquez Uña, G.; *Tesis doctoral*. Universidad de Madrid. (1968).
- (33) Costa, E., Escardino, A., Mocoroa, A. y Furió, C.; An. R. Soc. Esp. Fis. y Quím., 63-B, 1005 (1967).
- (34) Escardino, A. y Furio, C.; An. R. Soc. Esp. Fis. Quím., 65-B, 373 (1969).
- (35) Finar, I.L.; "*Química Orgánica*", Vol. 1, Ed. Alhambra, Madrid (1960).
- (36) Vytterhoeven, J.B., Christner, L.G. y Hall, W.K.; *Journal Phys. Chem.*, 69, 2117 (1965).

- (37) Basilia, M.R. y Kantner, T.R.; *Journal Phys. Chem.*, 71/3, 467 (1967).
- (38) Nicholson, D.E.; *Nature*, 186, 630 (1960).
- (39) Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221 (1916).
- (40) Corrigan, T.E.; *Chem. Eng. Fundamentals*, Mc Graw-Hill, (1955 y sig.)
- (41) Richard, W., Lutz, M. y Guyer, A.; *Helv. Chim. Acta*, 423, 2212 (1959).
- (42) Leva, M.; "*Fluidization*", Mc Graw Hill Book, N. York, (1959).
- (43) Whitehurst, D.H. y Johnson, J.B.; *Anal. Chem.*, 30, 1332, (1958).
- (44) Hoffmann, C.; *Ber.*, 22, 2854 (1889).
- (45) Bergmann, F.; *Anal. Chem.*, 24, 1368 (1952).
- (46) Goldenberg, V. y Spoerri, P.E.; *Anal. Chem.*, 30, 1327 (1958).
- (47) Mickley, M.S., Sherwood, T.K. y Reed, Ch. E.; "*Applied Mathematics in Chemical Engineering*", 2nd Ed. Mc Graw Hill Book, N. York (1957).
- (48) Hougen, O.A., Watson, K.M. y Ragatz, R.A.; "*Principios de los Procesos Químicos*", vol. 2. Ed. española. Ed. Reverté, (1964).

- (49) Perry, H.D.; "Chemical Engineers Handbook", 4^a Ed. Mc Graw Hill, N. York, (1964).
- (50) Van Krevelen, D.W. y Chermín, H.A.; Chem. Eng. Sci., 1 66 (1951), 1, 238 (1952).
- (51) Benson, S.W. y otros; Chem. Rev., 69, 279-315 (1969).
- (52) Reid, R.C. y Sherwood, T.K.; "The properties of gases and liquids", 2nd. Ed., p. 245, Mc Graw Hill, N. York (1966).
- (53) Kunii, D. y Levenspiel, O.; "Fluidization Engineering", p. 191 y 227, J. Wiley, N. York (1969).